

PC

Physikalische Chemie

Moore · Hummel
3. Auflage



deGruyter

Walter J. Moore • Dieter O. Hummel
Physikalische Chemie

Tatsächlich ist der Fortschritt der Naturwissenschaften wie ein alter Wüstenpfad übersät mit den ausgebleichten Gerippen fallengelassener Theorien, die einstmals ewiges Leben zu besitzen schienen.

ARTHUR KOESTLER

WALTER J. MOORE ist Professor für Chemie an der University of Sydney, New South Wales, Australien. Er schrieb die erste Fassung seines Buches an der Catholic University in Washington, D. C. 1952 folgte er einem Ruf an die Indiana University, wo er sich zuerst mit Festkörperchemie befaßte und von 1964 bis 1973 über die Biochemie und Biophysik des Zentralnervensystems arbeitete. Er war Gastprofessor in Harvard, Paris und Rio de Janeiro. Im Jahre 1965 erhielt er den Norris Award für Lehre und Ausbildung in Chemie von der North Eastern Section der American Chemical Society.

Walter J. Moore

Physikalische Chemie

Dritte Auflage

bearbeitet und erweitert von

Dieter O. Hummel

unter Mitwirkung von

G. Trafara und K. Holland-Moritz

TORSTEN HELBERT



Walter de Gruyter
Berlin · New York 1983

Titel der Originalausgabe *Physical Chemistry*, Fourth Edition. © 1972 Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

Autor

Walter J. Moore

Professor of Physical Chemistry

University of Sydney, New South Wales, Australia

Erste deutschsprachige Ausgabe © de Gruyter, Berlin, 1973

Zweite deutschsprachige Ausgabe © de Gruyter, Berlin, 1976

Dritte deutschsprachige Ausgabe

Dieter O. Hummel, Dr. rer. nat.

Professor für Physikalische Chemie

Gundolf Trafara, Dr. rer. nat.

Kurt Holland-Moritz, Dr. rer. nat., Privatdozent

Institut für Physikalische Chemie

Universität Köln

Luxemburger Straße 116

5000 Köln 41

Das Buch enthält zahlreiche Abbildungen, Diagramme und Tabellen.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Moore, Walter J.:

Physikalische Chemie / Walter J. Moore. —

3. Aufl. / bearb. u. erw. von Dieter O. Hummel,
unter Mitw. von G. Trafara u. K. Holland-Moritz.

— Berlin ; New York : de Gruyter, 1983.

Einheitssacht.: Physical chemistry <dt.>.

ISBN 3-11-008554-2

NE: Hummel, Dieter O. [Bearb.]

Copyright © 1973, 1976, 1983 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlags-
handlung. J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp.,
Berlin 30. Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der
Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie,
Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert
oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.
Printed in Germany.

Satz: Fotosatz W. Tutte, Salzweg-Passau; Druck: Grafik + Druck, München; Bindearbeiten:
Lüderitz & Bauer Buchgewerbe GmbH, Berlin; Einbandentwurf: Rudolf Hübler, Berlin

Vorwort zur 3. deutschen Auflage

WALTER J. MOORE hat dieses Lehrbuch vor mehr als 30 Jahren geschrieben. Es erschien zuerst 1950 in den USA und wurde seither noch viermal aufgelegt. Die erste deutsche Auflage erschien 1973, dies ist nun die dritte. An der ursprünglichen Konzeption – wissenschaftliche Fragestellung, Experiment und theoretische Deutung für jeweils ein Phänomen in überschaubaren Abschnitten darzulegen – hat sich wenig geändert. Zur pädagogischen Absicht schrieb W.J.M. »... *In the preface to the first edition, I said that this book was not designed to be a collection of facts, but rather an introduction to ways of thinking about the world... I have tried to emphasize critical discussions of definitions, postulates, and logical operations. The concepts of physical chemistry today are transient states in the progress of science. The historical background in the book is intended to help the student reach this understanding, without which science becomes static and comparatively uninteresting.*«

Wie die englischen, so wurden auch die deutschen Auflagen von Mal zu Mal gänzlich durchgesehen und, wenn nötig, korrigiert und ergänzt. Der Umfang sollte jedoch nicht wesentlich zunehmen; so wurden entbehrliche Abbildungen und Textteile herausgenommen. Neu hinzugekommen sind die Abschnitte 4-4 (Barometerformel), 4-5 (BROWNSche Molekularbewegung, PERRINScher Versuch), 10-9 (Löslichkeitsprodukt), 17-19 (Angewandte Schwingungsspektroskopie), 23-14 (Glaszustand) und ein alphabetisches Autorenregister. Neu geschrieben oder wesentlich geändert und ergänzt wurden die Abschnitte 3-17 (LEGENDRE-Transformationen), 3-18 (Die MAXWELLSchen Beziehungen), das 16. Kapitel, die Abschnitte 2, 4, 8, 10, 14 ... 16 des 17. Kapitels und 23-15. Erweitert wurden die Tab. 2.8 und 8.2 und das Sachregister (Kennzeichnung von Tabellen und Abbildungen). Zusammengefügt wurden verstreute Textteile über Kolloide (23-1) und sehr schnelle Reaktionen (9-21).

Den IUPAC/IUPAP-Empfehlungen zur Symbolik sind wir gefolgt, auch wenn ein vertrautes durch ein unvertrautes Symbol zu ersetzen war (μ durch p für das elektrische Dipolmoment). Einheiten, die nicht ins SI passen, wurden in wenigen Abbildungen und Tabellen (aus Originalliteratur) geduldet, wenn eine Umrechnung nichts gebracht hätte.

Die für bestimmte Größen angegebenen Zahlenwerte stammen gelegentlich aus verschiedenen Quellen und pflegen dann etwas zu differieren. Dies mag hingenommen werden, wenn man das Wort von CHARLES SANDERS PIERCE* bedenkt: »... *Selbst die genauesten Vergleiche von Massen und Längen sind weniger genau als die Buchführung eines Bankkontos, und die Bestimmungen physikalischer Konstanten sind ungefähr zu vergleichen mit der Messung von Teppichen und Vorhängen durch einen Dekorateur.*«

* Aus K. R. POPPER, *Objektive Erkenntnis*, Hoffmann + Campe, 2. Aufl., Hamburg 1974, S. 237.

Der fast unerschöpflichen Geduld und dem Fleiß meiner Kollegen und Mitarbeiter G. TRAFARA und K. HOLLAND-MORITZ verdankt dieses Buch sehr viel. Dies gilt auch für den guten Rat vieler Kollegen und für die Aufmerksamkeit zahlreicher Studenten: HJ. BUHL, D. CHRISTEN, I. HOLLAND-MORITZ, W. HUBER, G. KORTÜM, G. LEGLER, K. PETRICK, G. QUARG, P. SCHLACK, R. SCHMALZ, G. SICKING, W. STACH, V. THORN, B. VOLLMERT, W. und B. ZEIL, J. ZEMANN, H. ZÜCHNER. Meinen Mitarbeiterinnen U. MORLOCK und H. ZIMMERMANN danke ich für die Erstellung des Sachregisters, R. WEBER und dem Verlag schließlich für viel Verständnis und Geduld.

Köln, im Herbst 1982

D. O. HUMMEL

Vorwort zur 2. deutschen Auflage

Drei Jahre sind seit dem Erscheinen der ersten deutschen Ausgabe des MOORE vergangen. Ich habe in dieser Zeit viel gute nützliche Kritik und in gleichem Maße Ermunterung und tatkräftige Hilfe erfahren. Dies ist, so hoffe ich, der nun vorliegenden 2. Auflage dieses Werkes zugutegekommen.

Text, mathematische Ableitungen, Berechnungen, Tabellen und Abbildungen wurden sorgfältig und kritisch durchgesehen. Vollständig überarbeitet wurden die Kapitel Symmetrie und Gruppentheorie (16) sowie Magnetismus und magnetische Resonanzspektroskopie (20). Neu eingefügt wurden Abschnitte über den Satz von CARATHEODORY, die elektrolytische Dissoziation des Wassers, Hydrolyse und Pufferlösungen, den DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt und über Brennstoffelemente. In wichtigen Teilen überarbeitet wurden die Abschnitte über Membranpotentiale, dielektrische Polarisierung, EINSTEIN-Koeffizienten, Molekelsymmetrie und Normalschwingungen, Ramanspektren sowie die Kapitel 21 (Der feste Zustand) und 24 (Einheiten und Umrechnungsfaktoren). Manche Abbildungen konnten verbessert (3.8, 3.13, 9.8, 21.3, 21.5 und 21.13) werden, einige schienen entbehrlich und wurden weggelassen. Schließlich wurde das Register wesentlich erweitert.

Nicht wenige dieser Veränderungen und, wie ich hoffe, Verbesserungen gehen auf den Rat von Kollegen zurück. Besonderen Dank schulde ich TH. ACKERMANN, J. DOHRMANN, M. DOLZ, E. HEILBRONNER, E. LANGE, E. LIPPERT, K. SCHÄFER, H. W. SICHTING, E. STEGER, V. THORN, R. WEBER, K. G. WEIL, M. ZEIDLER und H. ZÜCHNER.

Unter den Mitarbeitern dieses Instituts möchte ich zuvörderst J. BESTGEN, K. HOLLAND-MORITZ und G. TRAFARA nennen; ohne ihre stete und unermüdliche Hilfe wäre kein Zeitplan einzuhalten gewesen. H. MEISENHEIMER betreute die Kapitel Quantenmechanik und Chemische Bindung, G. ELLINGHORST Strahlenchemie und Makromolekeln, S. DUCKWITZ den Abschnitt Membranpotentiale. GINA MÖHRS half unermüdlich beim Korrekturlesen und bei der Erstellung des Registers.

Sprachlogik und allgemeiner Sprachgebrauch stimmen nicht immer überein; der nachsichtige Leser braucht mir nicht zu folgen, wenn ich mich in solchen Fällen oft auf die Seite der Logik schlage. Deutsche Hauptwörter, die auf -el (Plural: -eln) enden, stammen oft von einer lateinischen Verkleinerungsform -ulus oder -ula. Da ich mich an einen Kartoffüle essenden Onkül schlecht gewöhnen kann, sehe ich ihn auch ungern mit Molekülen hantieren. Auch andere scheinbare Eigenheiten haben ihren Grund: Lösemittel, Taxie, null (kleingeschrieben).

So wird sich auch diese Ausgabe einem kritischen studentischen und professoralen Publikum stellen müssen. WALTER J. MOORE hat einen höchst einleuchtenden Grund dafür gefunden, warum auch Bücher den idealen Zustand nie erreichen können. *With all this help one may wonder why the book is still so far from an ideal state. The answer must have something to do with the fact that we are not working closer to absolute zero. A concise summary of thermodynamics has been given: (1)*

The First Law says you can't win; the best you can do is break even. (2) The Second Law says you can break even only at absolute zero. (3) The Third Law says you can never reach absolute zero. (Vorwort zur 4. englischen Ausgabe).

Ich möchte gerne – soweit es meine eigenen Bemühungen betrifft – anmerken: Nullus est liber tam malus, ut non aliqua parte prosit. (PLINIUS der Ältere.)

Schließlich möchte ich nicht versäumen, den Leser auf die in Vorbereitung befindliche Aufgabensammlung* zu diesem Lehrbuch aufmerksam zu machen.

Köln, im Frühjahr 1976

DIETER O. HUMMEL

* Aufgaben zur Physikalischen Chemie mit Rechenweg und Lösungen. Walter de Gruyter, 1979.

Introduction – Second German Edition

I am glad to welcome the second German edition of *Physikalische Chemie* and hope that it will continue to prove useful to German students in Physical Chemistry. The subject is now in an unusually rapid state of change but, more than ever, we can see the wide ranging applications of our science to many other fields. In particular, the applications of physical chemistry to biology are becoming more important. "Molecular Biophysics" is in many ways an applied physical chemistry. A student who wishes to make progress in the application of physical science to living systems must be willing to make the effort to learn basic physical chemistry. The kind of physical chemistry that is especially useful in the life sciences is often that which deals with large scale systems, including electrochemistry, surface chemistry, and the study of irreversible thermodynamics. On the other hand, the newer subjects of quantum and statistical mechanics, which have come into physical chemistry increasingly during the last 20 years, have by no means become less interesting or important. Diligent and unrelenting efforts by theoretical chemists have made possible calculations on more and more complex systems. Thus it is not surprising today to see a quantum mechanician engaged in the study of protein conformations.

Physical chemistry is not an easy subject and a student must be prepared to work hard to gain the necessary mastery of the fundamentals, before he can apply them to specific problems. I believe that the collaboration of Professor Hummel has produced a book which can provide the serious student with the necessary tools for future work. Students and teachers who have suggestions and criticisms to make in regard to the book should not hesitate to communicate them to the authors, who will do their best to incorporate improvements in successive editions.

Sydney, Spring 1976

W. J. MOORE

Professor of Physical Chemistry

Vorwort zur 1. deutschen Auflage

Der »Moore« erfreut sich auch in deutschsprachigen Ländern beträchtlicher Beliebtheit, und so schien eine Übertragung ins Deutsche gerechtfertigt. Diese geschah zunächst nach der 3. englischen Auflage zum eigenen Gebrauch. Dem freundlichen Entgegenkommen des Autors und des englischen Verlags verdanke ich nicht nur den frühzeitigen Hinweis auf das Entstehen einer eingehend bearbeiteten und erweiterten (4.) englischen Fassung, sondern auch die Zustimmung zu freizügiger Arbeit bei der Erstellung der deutschen Fassung. Hiervon habe ich bei der Bearbeitung einiger Kapitel gerne Gebrauch gemacht in der Hoffnung, das Manuskript da und dort um einige mir wichtig erscheinende Gegenstände bereichert, vielleicht gelegentlich auch leichter eingängig gemacht zu haben. Hierbei bin ich mir wohl bewußt, daß es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist, bei einer Übertragung die Qualität des Originals zu bewahren. Wohl die stärkste Überarbeitung erfuhren die Kapitel 9, 13 (durch J. BESTGEN), 17 und 18 (im englischen Original 17) und 23. Neu hinzugekommen sind Kapitel über Strahlenchemie (19), magnetische Eigenschaften (20, durch G. SIELAFF und J. BESTGEN) sowie ein Auszug aus dem Internationalen Maßsystem (24). Auf die Wiedergabe der zu jedem Kapitel gehörenden Rechen- und Denkaufgaben wurde zunächst verzichtet; sie seien einem besonderen Band vorbehalten, in dem auch der Weg zu den Lösungen gezeigt werden soll.

Viele wohlgesinnte Menschen haben zu dieser deutschen Auflage beigetragen. Zuvörderst möchte ich JOCHEN BESTGEN nennen, der bei der wiederholten Überarbeitung des Manuskripts und hernach beim Korrekturlesen ein überreiches Maß an Zeit und Mühe aufgewandt hat. Wertvolle Ratschläge verdanke ich CHRISTEL SCHNEIDER (4., 9. und 23. Kapitel), E.W. FISCHER, L. JAENICKE, E. LANGE, D. BRÜCK, K. HOLLAND-MORITZ, G. SIELAFF und G. TRAFARA. E. ZEHENDER hat Wesentliches zum Abschnitt über Elektronenbeugung beigetragen. Viel Geduld haben CHRISTEL BÖRSCH und HILDE DERENBACH beim Schreiben des Manuskripts sowie BARBARA RUMPF und KARIN HÜBEL vom Verlag Walter de Gruyter gezeigt. Es sei gestattet, auch die große Sorgfalt und die Langmut des Setzers zu rühmen. Einige Fehler im englischen Text konnten wir finden und verbessern. Andere mögen uns entgangen sein, und sicherlich haben wir selbst welche gemacht. Hinweise und Kommentare würde ich – wie W.J. MOORE – mit Dankbarkeit entgegennehmen. Der geneigte Leser wird das Vergnügen des Autors an Prolegomena – das ich teile – mit Humor hinnehmen. Einige Mottos wurden ausgetauscht, einige kamen hinzu. Ich hoffe, daß es dem strapazierten Studenten nach dem Durcharbeiten dieses Buches nicht zumute ist wie dem Fuchs in LASSWITZENS *Fausttragödie* (dieses Zitat verdanke ich H. KRACKE):

*Ich bin von alledem so consterniert,
als würde mir ein Kreis im Kopf quadriert.*

DIETER HUMMEL

Inhalt

Liste der wichtigsten Symbole	XXIII
-------------------------------------	-------

1 Physikochemische Systeme

1. Was ist Wissenschaft?	2
2. Das Lehr- und Forschungsgebiet der Physikalischen Chemie	3
3. Mechanik: Die Kraft	4
4. Mechanische Arbeit	5
5. Mechanische Energie	7
6. Gleichgewicht	9
7. Die thermischen Eigenschaften der Materie	11
8. Die Temperatur als mechanische Eigenschaft	13
9. »Springfeder der Luft«, das BOYLESche Gesetz	14
10. Das Gesetz von GAY-LUSSAC	16
11. Definition des Mols	18
12. Zustandsgleichung eines idealen Gases	19
13. Zustandsgleichung und PVT-Beziehungen	20
14. Das PVT-Verhalten realer Gase	24
15. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände	25
16. Zustandsgleichungen für reale Gase	27
17. Der kritische Bereich	28
18. Die VAN-DER-WAALSSche Gleichung und die Verflüssigung von Gasen	29
19. Andere Zustandsgleichungen	31
20. Mischungen idealer Gase	32
21. Mischungen nichtidealer Gase	34
22. Wärme und Wärmekapazität	35
23. Arbeit bei Veränderung des Volumens (Volumenarbeit)	36
24. Allgemeiner Begriff der Arbeit	39
25. Reversible Vorgänge	39

2 Chemische Energetik; der I. Hauptsatz der Thermodynamik

1. Die Geschichte des I. Hauptsatzes	41
2. Die JOULEschen Arbeiten	43
3. Die Formulierung des I. Hauptsatzes	45
4. Die Natur der inneren Energie	46
5. Adiabatische und isotherme Vorgänge	47
6. Eine mechanische Definition der Wärme	47
7. Eigenschaften vollständiger Differentiale	49
8. Die Enthalpie	50
9. Wärmekapazitäten, ausgedrückt durch U oder H	51
10. Das JOULEsche Experiment	52
11. Das JOULE-THOMSONsche Experiment	53
12. Anwendung des I. Hauptsatzes auf ideale Gase	55
13. Rechenbeispiele für ideale Gase	59
14. Thermochemie, Reaktionswärmen	61

15. Bildungswärmen	64
16. Experimentelle Thermochemie	66
17. Wärmeleitungskalorimeter	69
18. Lösungs- und Verdünnungswärmen	71
19. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie	74
20. Bindungsenthalpien	77
21. Die chemische Affinität	83

3 Entropie und freie Energie; der II. Hauptsatz der Thermodynamik

1. Der CARNOTSche Kreisprozeß	85
2. Der II. Hauptsatz der Thermodynamik	88
3. Die thermodynamische Temperaturskala	89
4. Die CARNOTSche Maschine mit idealem Gas als arbeitendes Medium	92
5. Die Entropie	92
6. Die Kombination des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik	95
7. Die Ungleichung von CLAUSIUS	96
8. Entropieänderungen in einem idealen Gas	97
9. Entropieänderungen bei Phasenumwandlungen	98
10. Entropieänderungen in isolierten Systemen	100
11. Entropie und Gleichgewicht	103
12. Gleichgewichtsbedingungen für geschlossene Systeme	106
13. Die freie Energie, Gleichgewicht bei konstantem T und V	106
14. Die freie Enthalpie, Gleichgewicht bei konstantem T und P	107
15. Isotherme Änderungen von A und G , maximale Arbeit	108
16. Thermodynamische Potentiale	110
17. LEGENDRE-Transformationen	111
18. Die MAXWELLSchen Beziehungen	114
19. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie	114b
20. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Entropie	117
21. Anwendungen für thermodynamische Zustandsgleichungen	119
22. Die Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur	120
23. Der III. Hauptsatz der Thermodynamik	125
24. Erläuterungen des III. Hauptsatzes der Thermodynamik	126
25. Die Bestimmung absoluter Entropien nach dem III. Hauptsatz	128

4 Die kinetische Theorie

1. Atome	131
2. Molekeln	132
3. Die kinetische Theorie der Wärme	134
4. Die Barometerformel	135
5. Die BROWNSche Bewegung, Bestimmung der AVOGADRO-Konstante nach PERRIN	136
6. Der Gasdruck	138
7. Gasmischungen und Partialdrücke	141
8. Kinetische Energie und Temperatur	142
9. Skalare Molekelgeschwindigkeiten	143
10. Molekulare Effusion	144
11. Reale Gase, die VAN-DER-WAALSSche Gleichung	146
12. Zwischenmolekulare Kräfte, die Zustandsgleichung	147

13. Vektorielle Molekelgeschwindigkeiten	150
14. Wandstöße von Gasmolekeln	152
15. Verteilung der Molekelgeschwindigkeiten	154
16. Eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung	159
17. Geschwindigkeitsverteilung in zwei Dimensionen	162
18. Geschwindigkeitsverteilung in drei Dimensionen	163
19. Experimentelle Bestimmung von Molekelgeschwindigkeiten	166
20. Die Gleichverteilung der Energie	167
21. Rotation und Schwingungen zweiatomiger Molekeln	168
22. Innere Freiheitsgrade polyatomiger Molekeln	171
23. Gleichverteilungssatz und Wärmekapazitäten	173
24. Zusammenstöße zwischen Molekeln	174
25. Strenge Ableitung der Stoßhäufigkeit	176
26. Die Viskosität eines Gases	179
27. Kinetische Theorie der Gasviskosität	182
28. Molekeldurchmesser und zwischenmolekulare Wechselwirkungskonstanten	185
29. Wärmeleitfähigkeit	187
30. Diffusion	188
31. Lösungen der Diffusionsgleichung	191

5 Statistische Mechanik

1. Die statistische Methode	195
2. Entropie und Unordnung	196
3. Entropie und Information	200
4. Die STIRLING-Formel für $N!$	202
5. LUDWIG BOLTZMANN	203
6. Definitionen für den Zustand eines Systems	204
7. Gesamtheiten	207
8. LAGRANGE-Multiplikatoren	210
9. Das BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz	212
10. Statistische Thermodynamik	219
11. Die Entropie in der statistischen Mechanik	223
12. Der III. Hauptsatz in der statistischen Mechanik	225
13. Berechnung von Z für unabhängige Teilchen	228
14. Zustandssumme der Translation	231
15. Zustandssummen für innere Molekularbewegungen (Rotationen und Schwingungen)	233
16. Die klassische Zustandssumme	236

6 Phasengleichgewichte

1. Phasen	238
2. Komponenten	239
3. Freiheiten	241
4. Allgemeine Theorie des Gleichgewichts: Das chemische Potential	243
5. Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen Phasen	244
6. Das Phasengesetz	246
7. Das Phasendiagramm für Einkomponentensysteme	248
8. Thermodynamische Analyse eines PT -Diagramms, Ableitung der Gleichung von CLAUDIUS-CLAPEYRON	250

9. Umwandlungen zweiter Art; Helium-I und Helium-II	253
10. Dampfdruck und äußerer Druck	255
11. Statistische Theorie der Phasenumwandlungen	257
12. Umwandlungen in Festkörpern: Der Schwefel	262
13. Untersuchungen bei hohen Drücken	263

7 Lösungen

1. Konzentrationsmaße	269
2. Partielle molare Größen: Partielles Molvolumen	271
3. Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten	274
4. Die Bestimmung partieller molarer Größen	275
5. Die ideale Lösung: Das <small>RAOULTS</small> che Gesetz	278
6. Thermodynamik idealer Lösungen	281
7. Die Löslichkeit von Gasen und Flüssigkeiten: Das <small>HENRYS</small> che Gesetz	283
8. Mechanismus der Anästhesie	284
9. Zweikomponentensysteme	286
10. Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung eines Systems	287
11. Abhängigkeit der Siede- und Kondensationstemperatur von der Zusammensetzung	289
12. Fraktionierte Destillation	290
13. Flüssige Lösungen von Festkörpern	291
14. Der osmotische Druck	296
15. Osmotischer Druck und Dampfdruck	299
16. Abweichungen vom Idealverhalten	300
17. Siedepunktskurven	302
18. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten, partielle Mischbarkeit	304
19. Thermodynamische Bedingung für eine Phasentrennung	306
20. Thermodynamik nichtidealer Lösungen	307
21. Gleichgewichte zwischen flüssiger und zwei festen Phasen: Einfache eutektische Diagramme	309
22. Verbindungsbildung	311
23. Feste Lösungen	314
24. Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm	316
25. Statistische Mechanik von Lösungen	318
26. Das Modell von <small>BRAGG-WILLIAMS</small>	322

8 Chemische Affinität

1. Das dynamische Gleichgewicht	326
2. Freie Enthalpie und chemische Affinität	328
3. Standardwerte für freie Reaktionsenthalpien: Normalaffinitäten	330
4. Freie Enthalpie und Gleichgewicht bei Reaktionen idealer Gase	334
5. Die in Konzentrationen ausgedrückte Gleichgewichtskonstante	336
6. Die Messung von Gasgleichgewichten	337
7. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	339
8. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	342
9. Das Prinzip von <small>LE CHATELIER</small> und <small>BRAUN</small>	345
10. Gleichgewichtskonstanten aus Entropien (nach dem III. Hauptsatz) und Reaktionsenthalpien	346

11. Statistische Thermodynamik der Gleichgewichtskonstanten	347
12. Beispiel einer statistischen Berechnung von K_p	350
13. Gleichgewichte in nichtidealen Systemen: Fugazität und Aktivität	351
14. Nichtideale Gase: Fugazität und Standardzustand	352
15. Verwendung der Fugazität in Gleichgewichtsberechnungen	356
16. Standardzustände für Komponenten in Lösungen	358
17. Bestimmung der Aktivitäten eines Solvens und eines nichtflüchtigen Solvendums aus dem Dampfdruck einer Lösung	360
18. Gleichgewichtskonstanten in Lösungen	364
19. Thermodynamik biochemischer Reaktionen	366
20. Die freie Bildungsenthalpie biochemischer Stoffe in wäßriger Lösung	368
21. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in Lösungen	372
22. Der Einfluß des Drucks auf die Aktivität von Stoffen in kondensiertem Zustand	374
23. Chemische Gleichgewichte in heterogenen Systemen mit fester Phase	375

9 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

1. Die Geschwindigkeit einer chemischen Veränderung	377
2. Experimentelle Methoden der chemischen Kinetik	379
3. Reaktionsordnung	382
4. Reaktionsmolekularität	385
5. Reaktionsmechanismen	387
6. Gleichungen für Reaktionen erster Ordnung	389
7. Gleichungen für Reaktionen zweiter Ordnung	390
8. Gleichungen für Reaktionen dritter Ordnung	392
9. Die Bestimmung der Reaktionsordnung	393
10. Umkehrbare Reaktionen	396
11. Das Prinzip des »Detailed Balancing«	398
12. Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten	400
13. Aufeinanderfolgende Reaktionen	403
14. Parallelreaktionen	405
15. Kettenreaktionen mit niedermolekularen Produkten	407
16. Erzeugung von Radikalen, Radikalketten	411
17. Kettenverzweigung, Explosionen	414
18. Detonationen, Stoßwellen	417
19. Kettenreaktionen mit makromolekularen Produkten: Polymerisationen	418
20. Dreierstöße	420
21. Messung sehr schneller Reaktionen: Chemische Relaxation, Blitzlicht- und Pulsradiolyse	421
22. Reaktionen in Fließsystemen	429
23. Der stationäre Zustand in Fließsystemen, Dissipationsvorgänge	432
24. Ungleichgewichtsthermodynamik	436
25. Die ONSAGERSche Methode	439
26. Entropievermehrung in Ungleichgewichtssystemen	442
27. Stationäre Zustände	443
28. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie	444
29. Stoßtheorie der Gasreaktionen	446
30. Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsquerschnitte	450
31. Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten aus der Stoßtheorie	452

32. Experimentelle Nachprüfung der einfachen Stoßtheorie (Modell starrer Kugeln)	454
33. Die Reaktion zwischen H-Atomen und H ₂ -Molekeln	457
34. Die Energiefläche für das System H + H ₂	460
35. Die Theorie des aktivierten Komplexes	465
36. Thermodynamisch formulierte Theorie des Übergangszustandes	470
37. Chemische Dynamik, Monte-Carlo-Methoden	473
38. Reaktionen in Molekularstrahlen	475
39. Theorie der unimolekularen Reaktionen	478
40. Reaktionen in Lösung	484
41. Nichtkatalysierte Reaktionen in heterogenen Systemen, Grenzflächenprozesse	487
42. Reaktionen an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase, Kinetik der diffusionskontrollierten Auflösung	488
43. Reaktionen an der Grenzfläche zwischen fester und Gasphase	491
44. Katalyse	493
45. Homogenkatalyse	494
46. Enzymatische Katalyse	496
47. Kinetik der enzymatischen Reaktionen	497
48. Hemmung der enzymatischen Wirkung	502
49. Die Acetylcholinesterase als typisches Beispiel für eine Enzymreaktion	503

10 Elektrochemie I: Ionen

1. Elektrizität	506
2. Die FARADAYSchen Gesetze und das elektrochemische Äquivalent	508
3. Coulometer	510
4. Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit	510
5. Äquivalentleitfähigkeit	512
6. Die ARRHENIUSsche Theorie der elektrolytischen Dissoziation	515
7. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers	517
8. Hydrolyse von Salzen, Pufferlösungen	519
9. Löslichkeitskonstante und Löslichkeitsprodukt	521
10. Die Solvatisierung von Ionen	522
11. Überföhrungszahlen und Beweglichkeiten	524
12. Messung von Überföhrungszahlen nach HITTORF	525
13. Die Bestimmung von Überföhrungszahlen aus der Verschiebung von Grenzflächen . .	526
14. Ergebnisse von Überföhrungsversuchen	528
15. Beweglichkeiten des solvatisierten Protons und des Hydroxylions	529
16. Diffusion und Ionenbeweglichkeit	531
17. Unzulänglichkeiten der ARRHENIUSschen Theorie bei starken Elektrolyten	533
18. Aktivitäten und Standardzustände	534
19. Ionenaktivitäten	535
20. Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten aus der Gefrierpunktserniedrigung	537
21. Die Ionenstärke	538
22. Experimentell bestimmte Aktivitätskoeffizienten	539
23. Einige Grundprinzipien der Elektrostatik	541
24. Die DEBYE-HÜCKEL-Theorie	545
25. Die POISSON-BOLTZMANN-Gleichung	546
26. Das Grenzgesetz von DEBYE-HÜCKEL	551

27. Theorie der Leitfähigkeit	555
28. Ionenassoziation	556
29. Einfluß hoher Feldstärken und hoher Wechselfrequenzen auf die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	560
30. Kinetik der Ionenreaktionen	562
31. Der Einfluß von Salzen auf die Kinetik von Ionenreaktionen	564
32. Säure-Base-Katalyse (acidalkalische Katalyse)	567
33. Allgemeine Gesichtspunkte der Säure-Base-Katalyse	569

11 Grenzflächen

1. Oberflächen- oder Grenzflächenspannung	573
2. Die Gleichung von YOUNG und LAPLACE	574
3. Mechanische Arbeit in einem Kapillarsystem	575
4. Kapillareffekte	576
5. Erhöhter Dampfdruck kleiner Tröpfchen, die KELVINSche Gleichung	579
6. Die Oberflächenspannung von Lösungen	581
7. Thermodynamik von Grenzflächen; die GIBBSsche Adsorptionsisotherme	583
8. Relative Adsorptionen	585
9. Unlösliche Oberflächenfilme	587
10. Struktur von Oberflächenfilmen	589
11. Dynamische Eigenschaften von Grenzflächen	592
12. Adsorption von Gasen an Festkörpern	594
13. Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme	597
14. Adsorption an uneinheitlichen Oberflächen	599
15. Grenzflächenkatalyse (heterogene Katalyse)	601
16. Aktivierte Adsorption	603
17. Statistische Mechanik der Adsorption	604
18. Elektrokapillareffekte	611
19. Struktur der elektrischen Doppelschicht	613
20. Elektrokinetische Effekte	617

12 Elektrochemie II: Elektroden und Elektrodenreaktionen

1. Definitionen für Potentiale	621
2. Die Differenz der elektrischen Potentiale (Spannung) einer galvanischen Zelle	624
3. Die elektromotorische Kraft (EMK) und ihre Messung	625
4. Die Polarität einer Elektrode	628
5. Reversible Zellen	629
6. Freie Energie und reversible EMK	630
7. Entropie und Enthalpie von Zellenreaktionen	631
8. Verschiedene Arten von Halbzellen (Elektroden)	632
9. Einteilung elektrochemischer Zellen	634
10. Die Normalspannung (Standard-EMK) von Zellen	635
11. Normalpotentiale (Standard-Elektrodenpotentiale)	637
12. Berechnung der EMK einer Zelle	640
13. Berechnung von Löslichkeitsprodukten	641
14. Standardwerte der Entropie und der freien Enthalpie von Ionen in wäßriger Lösung	642
15. Elektrodenkonzentrationszellen	644
16. Elektrolytkonzentrationszellen	645

17. Nichtosmotisches Membrangleichgewicht	647
18. Osmotische Membrangleichgewichte	649
19. Membranpotentiale bei stationären Zuständen	651
20. Nervenleitfähigkeit	656
21. Elektrodenkinetik	660
22. Polarisation	661
23. Diffusionsüberspannung	662
24. Diffusion ohne stationären Zustand: Polarographie	664
25. Durchtrittsüberspannung	669
26. Kinetik der Entladung von Wasserstoffionen	673
27. Brennstoffzellen	675

13 Teilchen und Wellen

1. Einfache harmonische Bewegung	679
2. Die Wellenbewegung	681
3. Stehende Wellen	683
4. Interferenz und Beugung	688
5. Strahlung eines schwarzen Körpers	689
6. Das Energiequantum	692
7. Das PLANCKSche Strahlungsgesetz	693
8. Der photoelektrische Effekt	694
9. Atomspektroskopie	696
10. Die Deutung von Spektren	699
11. Die Arbeit von BOHR über Atomspektren	700
12. Das BOHRsche Modell am Beispiel des Wasserstoffatoms; Ionisationspotentiale	702
13. Teilchen und Wellen	707
14. Elektronenbeugung	710
15. Die HEISENBERGSche Unschärferelation	711
16. Die Nullpunktsenergie	716
17. Wellenmechanik, die SCHRÖDINGER-Gleichung	717
18. Interpretation der ψ -Funktionen	719
19. Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung; das freie Teilchen	720
20. Lösung der Wellengleichung: Das Teilchen im Kasten	721
21. Durchdringung eines Potentialwalls	726

14 Quantenmechanik und Atomstruktur

1. Postulate der Quantenmechanik	732
2. Diskussion der Operatoren	733
3. Erweiterung auf drei Dimensionen	735
4. Der harmonische Oszillator	736
5. Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators	742
6. Zustandsumme und Thermodynamik des harmonischen Oszillators	743
7. Der starre, zweiatomige Rotator	746
8. Zustandsumme und Thermodynamik des zweiatomigen, starren Rotators	749
9. Das Wasserstoffatom	750
10. Der Drehimpuls	753
11. Drehimpuls und magnetisches Moment	756

12. Die Quantenzahlen	757
13. Die radialen Wellenfunktionen	759
14. Winkelabhängigkeit der Wasserstofforbitale	762
15. Der Elektronenspin	767
16. Spinpostulate	769
17. Das PAULISCHE Ausschließungsprinzip (Pauliverbot)	770
18. Spin-Bahn-Wechselwirkung	772
19. Das Spektrum des Heliums	774
20. Vektormodell des Atoms	778
21. Atomorbitale und Energieniveaus: Die Variationsmethode	782
22. Das Heliumatom	784
23. Schwerere Atome, das selbstkonsistente Feld	786
24. Energieniveaus der Atome, das Periodensystem	790
25. Die Störungstheorie	793
26. Störung eines entarteten Zustandes	795

15 Die chemische Bindung

1. Die Valenztheorie	796
2. Ionische Bindung und Ionenbeziehung	798
3. Das Wasserstoff-Molekelion	800
4. Einfache Variationstheorie des H_2^+ -Molekelions	803
5. Die kovalente Bindung im H_2	807
6. Die Valenz-Bindungs-Methode	812
7. Der Einfluß des Elektronenspins	813
8. Ergebnisse der Methode von HEITLER und LONDON	814
9. Vergleich der MO- und der VB-Methode	816
10. Chemie und Mechanik	817
11. Molekelorbitale für homonukleare zweiatomige Molekeln	819
12. Das Korrelationsdiagramm	823
13. Heteronukleare zweiatomige Molekeln	826
14. Elektronegativität	828
15. Dipolmomente	830
16. Dielektrische Polarisierung	831
17. Die induzierte Polarisierung (Verschiebungspolarisation)	834
18. Die Bestimmung von Dipolmomenten	835
19. Dipolmomente und Molekelstruktur	839
20. Polyatomige Molekeln	841
21. Bindungsabstände, Bindungswinkel und Elektronendichten	847
22. Elektronenbeugung an Gasen	848
23. Deutung der Elektronenbeugungsdiagramme	853
24. Delokalisierte Molekelorbitale: Das Benzol	854
25. Die Ligandenfeldtheorie	858
26. Andere Symmetrien	861
27. Elektronenüberschußverbindungen	863
28. Die Wasserstoffbrückenbindung	864

16 Symmetrie und Gruppentheorie

1. Symmetrioperationen und Symmetrieelemente	867
2. Kurze Einführung in die gruppentheoretischen Grundlagen	869

3. Molekulare Punktgruppen	872
4. Mathematische Beschreibung von Symmetrioperationen	877

17 Molekelspektroskopie

1. Molekelspektren	885
2. Lichtabsorption	888
3. Quantenmechanik der Lichtabsorption	890
4. Die Einsteinkoeffizienten	893
5. Rotationsniveaus, Spektren im fernen Infrarot	896
6. Bestimmung von Kernabständen aus Rotationsspektren	899
7. Rotationsspektren polyatomiger Molekeln	900
8. Mikrowellenspektroskopie	903
9. Innere Rotationen	907
10. Rotationsschwingungsspektren und Schwingungsniveaus	909
11. Rotationsschwingungsspektren zweiatomiger Molekeln	911
12. Schwingungsspektrum des Kohlendioxids	914
13. Laser	916
14. Normalschwingungen (normal modes)	918
15. Molekelsymmetrie und Normalschwingungen	924
16. Ramanspektren	927
17. Die Berechnung von Molekelkonstanten aus spektroskopischen Daten	934
18. Elektronische Bandenspektren	935
19. Angewandte Schwingungsspektroskopie	939

18 Photochemie

1. Definitionen und Mechanismen	948
2. Grundlagen der Photochemie	950
3. Aufteilung der Anregungsenergie in einer Molekel	952
4. Lumineszenz	955
5. Photochemisch ausgelöste Kettenreaktionen	957
6. Photolyse in Flüssigkeiten	959
7. Energieübertragung in kondensierten Systemen	960
8. Photosynthese in Pflanzen (Assimilation)	961

19 Strahlenchemie

1. Einführung	966
2. Arten der Wechselwirkung zwischen ionisierender Strahlung und Materie	967
3. Physikalisch-chemische und chemische Folgeprozesse	970
4. Strahlenchemische Ausbeute und Dosimetrie	971
5. Wasser und wäßrige Lösungen	972
6. Organische Stoffe	975
7. Kettenreaktionen	978

20 Magnetismus und magnetische Resonanzspektroskopie

1. Magnetismus und Elektrizität in Materie	980
2. Phänomenologie des Dia- und Paramagnetismus	983

3. Atomtheoretische Deutung des Dia- und Paramagnetismus	984
4. Kernmomente	987
5. Paramagnetismus der Kerne	988
6. Verhalten eines Korns im Magnetfeld	989
7. Übergang zum makroskopischen System	991
8. Relaxation und Linienbreite	996
9. Resonanzspektroskopie	998
10. Elektronenspinresonanz (ESR)	1000
11. Kernspinresonanz	1003
12. Hochauflösende Kernspinresonanz	1004
13. Chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung	1006
14. Austauschphänomene	1017
15. Mikrostrukturanalyse von Polymeren	1020

21 Der feste Zustand

1. Wachstum und Form der Kristalle	1025
2. Kristallebenen und ihre Orientierung	1028
3. Kristallsysteme	1029
4. Geometrische Gitter und Kristallstrukturen	1030
5. Symmetrieeigenschaften	1031
6. Raumgruppen	1034
7. Kristallographie durch Röntgenbeugungsdiagramme	1036
8. Die BRAGGSche Methode	1037
9. Beweis der BRAGGSchen Beziehungen und ihrer Grundannahme	1039
10. FOURIER-Transformationen und reziproke Gitter	1040
11. Kristallstruktur des NaCl und KCl	1043
12. Die Pulvermethode	1050
13. Die Methode des rotierenden Kristalls	1052
14. Die Bestimmung von Kristallstrukturen	1054
15. FOURIERSYNTHESE einer Kristallstruktur	1058
16. Neutronenbeugung	1061
17. Dichteste Kugelpackungen	1064
18. Bindung in Kristallen	1066
19. Das Bindungsmodell	1067
20. Elektronengasttheorie der Metalle	1072
21. Quantenstatistik	1073
22. Die Gitterenergie der Metalle	1075
23. Wellenfunktionen für Elektronen in Festkörpern	1078
24. Halbleiter	1081
25. Dotierung von Halbleitern	1082
26. Nichtstöchiometrische Verbindungen	1084
27. Punktdefekte	1085
28. Lineare Defekte: Versetzungen	1087
29. Auf Versetzungen zurückzuführende Effekte	1089
30. Ionenkristalle	1093
31. Gitterenergie von Ionenkristallen	1096
32. Der BORN-HABERSche Kreisprozeß	1100
33. Statistische Thermodynamik der Kristalle: Das EINSTEINSche Modell	1101
34. Das DEBYESche Modell	1103

22 *Zwischenmolekulare Kräfte und der flüssige Zustand*

1. Ordnung und Unordnung im flüssigen Zustand	1108
2. Röntgenbeugung von Flüssigkeiten	1109
3. Flüssige Kristalle	1113
4. Gläser	1116
5. Der Schmelzvorgang	1117
6. Kohäsionskräfte in Flüssigkeiten, der Binnendruck	1117
7. Zwischenmolekulare Kräfte	1120
8. Zustandsgleichung und zwischenmolekulare Kräfte	1122
9. Theorie der Flüssigkeiten	1125
10. Fließeigenschaften von Flüssigkeiten	1130

23 *Kolloidchemie, Makromolekeln*

1. Kolloide	1136
2. Kolloidale Verteilungen	1139
3. Geschichtliche Entwicklung der Makromolekularchemie	1141
4. Polymere, Makromolekeln und Polyreaktionen	1144
5. Konfiguration und Konformation	1146
6. Die Makromolekel in Lösung	1151
7. Mittelwerte des Molekulargewichts	1154
8. Der osmotische Druck von Polymerlösungen	1156
9. Das RAYLEIGHsche Gesetz der Lichtstreuung	1158
10. Lichtstreuung durch Makromolekeln	1159
11. Sedimentationsmethoden: Die Ultrazentrifuge	1163
12. Viskosität von Polymerlösungen	1170
13. Gummielastizität	1174
14. Glaszustand	1177
15. Kristallinität	1180

24 *Anhang*

1. Internationale physikalische Einheiten (Auszug)	1188
2. Physikalische Konstanten in SI-Einheiten	1190
3. Definierte Konstanten	1190
4. Energieumrechnungsfaktoren	1191
5. Umrechnungsfaktoren für Energie/mol oder Energie/Molekel	1191
Sachregister	1193
Namenregister	1229

Liste der wichtigsten Symbole (s.a. S.1188 ff., *SI*)

Symbole für physikalische Größen und Konstanten wurden *kursiv*, solche für Einheiten und Spezies (v. a. chemische Symbole) gerade gesetzt. Ebenfalls gerade gesetzt sind die Symbole für Orbitale und Punktgruppen, nicht jedoch die für Symmetrioperationen. Halbfett gesetzt sind Vektoren und Punktgruppen.

<i>a</i>	molarer Absorptionskoeffizient, Aktivität, VAN-DER-WAALSSche Konstante	<i>d</i>	Atomorbital, vollständiges Differential
<i>a</i> ₀	erster BOHRscher Radius des H-Atoms (atomare Längeneinheit)	d	unvollständiges Differential
a	Beschleunigung	<i>d</i>	Abstand, Durchmesser
<i>A</i>	Amplitude, DEBYE-HÜCKEL-Konstante, HELMHOLTZsche freie Energie (freie Energie), präexponentieller Faktor (Häufigkeitsfaktor), Übergangswahrscheinlichkeit (nach EINSTEIN)	D	molekulares, diedrisches Hybrid-orbital, Termsymbol
<i>A</i> ₀	Atomformfaktor	<i>D</i>	Diffusionskoeffizient, Zentrifugalverzerrungskonstante
<i>A</i> _H	Kopplungskonstante	<i>D</i> ₀	Dissoziationsenthalpie (chem.)
<i>A</i>	Fläche	<i>D</i> _{sp}	Dissoziationsenergie (spektroskopisch)
<i>Q</i>	Affinität	D	dielektrische Verschiebung
<i>b</i>	NAPIERScher Absorptionskoeffizient, Covolumen	<i>e</i>	Basis des natürlichen Logarithmus
<i>B</i>	Rotationskonstante (s ⁻¹), Stoppfaktor (BETHE), Übergangswahrscheinlichkeit (nach EINSTEIN), natürlicher Logarithmus der Zustandssumme einer kanonischen Gesamtheit (ln <i>Z</i>)	<i>e</i>	Elementarladung
<i>B̃</i>	Rotationskonstante (cm ⁻¹)	<i>E</i>	Energie, elektromotorische Kraft, Identität
B	magnetische Induktion	E	elektrische Feldstärke
<i>c</i>	Geschwindigkeit (Betrag), Lichtgeschwindigkeit, Molarität, Zahl der Komponenten in einem System	<i>f</i>	Atomorbital Funktion
<i>c'</i>	Molarität je cm ³	<i>f</i>	Fugazität, Kraftkonstante, Reibungskoeffizient, Zahl der Freiheiten eines Systems
<i>C</i>	Drehung (um Symmetrieachse), elektrische Kapazität, Konzentration (Teilchen oder Masse je Volumeneinheit), Wärmekapazität	<i>f</i> _j	Atomstreudefaktor
		F	Termsymbol
		<i>F̂</i>	HERMITE-Operator
		<i>F(hkl)</i>	Strukturamplitude (Kristall)
		F	Kraft
		<i>F</i>	Betrag der Kraft, FARADAYSche Konstante
		<i>g</i>	Entartungsgrad, Erdbeschleunigung
		<i>G</i>	Gewicht, GIBBSsche freie Energie (freie Enthalpie), strahlenchemische Ausbeute
		<i>h</i>	PLANCKsches Wirkungsquantum
		<i>ħ</i>	PLANCKsches Wirkungsquantum

h^2	mittleres Abstandsquadrat der Kettenenden (freie Makromolekel)	\bar{l}	mittlere Länge eines Kettensegments (freie Makromolekel)
H	Enthalpie	l	Bahndrehimpuls
\hat{H}	HAMILTON-Operator	L	AVOGADROSCHES (LOSCHMIDTSCHES) Zahl,
H	magnetische Feldstärke		Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl,
\mathcal{H}	HERMITESCHES Polynom		LAGUERRE-Polynom,
i	Stromdichte,		Löslichkeitsprodukt,
	VAN'T HOFFSCHER Faktor		phänomenologischer Koeffizient
i_0	Austauschstromdichte	L	Gesamt(bahn)drehimpuls
I	Fluß je Flächeneinheit,	\hat{L}	Operator für den Gesamt(bahn)-drehimpuls (LAPLACE-Operator)
	Information,	\mathcal{L}	Länge einer Fadenmolekel
	Intensität,	L	Drehimpuls
	Ionenstärke,	m	Masse,
	Ionisierungspotential,		Molalität
	Kernspinquantenzahl,	m'	Volumenmolalität
	Stromstärke,	m_i	magnetische Quantenzahl
	Trägheitsmoment	m_s	Spinquantenzahl
\bar{I}	Mittelwert der Ionisierungsenergie (Absorption energiereicher Strahlung)	M	magnetisches Moment,
I_0	Austauschstromstärke		Molmasse
I	Kernspin	M_I	Orientierungsquantenzahl
j	Wärmeäquivalent	M	Magnetisierung
j	Stromdichte	\mathcal{M}	MADELUNG-Konstante
J	COULOMBSCHES Integral,	n	Brechungsindex,
	Fluß,		Hauptquantenzahl, Molzahl
	innere Quantenzahl (für $L + S$),	N	Teilchenzahl
	Rotationsquantenzahl,	\mathcal{N}	Zahl von Systemen in einer (mikro)kanonischen Gesamtheit
J	Spin-Spin-Kopplungskonstante	p	Atomorbital,
	totaler (Gesamt-) Drehimpuls (durch Vektoraddition von L und S)	p	Wahrscheinlichkeit
k	BOLTZMANNSCHE Konstante,	p	Betrag des elektrischen Dipolmoments,
	Geschwindigkeitskonstante		Impulsordinate,
k_c	KOHLRAUSCHSCHE Konstante		Oberflächendruck,
k_H	HENRYSCHES Konstante		Zahl der Phasen in einem System
k_γ	Verhältnis von Fugazitäts- (Aktivitäts-)koeffizienten	p_H	negativer dekadischer Exponent der Wasserstoffionenaktivität
K	Austausch(Resonanz-)integral,	p_K	negativer dekadischer Exponent einer Gleichgewichtskonstanten
	COULOMBSCHES Konstante		elektrisches Dipolmoment,
	Gleichgewichtskonstante,	p	Impuls
	Quantenzahl für die innere Rotation,	P	Termsymbol
	mechanische Spannung	P	Auftrittswahrscheinlichkeit (für Polymersequenzen),
K_f	kryoskopische Konstante		Druck (Betrag),
K_m	Viskositätsmolekulargewichtskonstante		Polymerisationsgrad
K_M	MICHAELIS-Konstante	\bar{P}	mittlerer Polymerisationsgrad
K_v	ebullioskopische Konstante	P_M	Molpolarisation
K_w	Ionenprodukt des Wassers		
l	Länge,		
	Nebenquantenzahl		

$P(\theta)$	Teilchenstreu­faktor (Lichtstreuung)	T	molekulares, trigonales Hybridorbital
P	dielektrische Polarisierung	T	Temperatur (Kelvin)
q	Ortskoordinaten, Wärmemenge	u	Ionenbeweglichkeit
\dot{q}	Wärmefluß	u	Geschwindigkeit
Q	elektrische Ladung, Konfigurationsintegral, Zahl von Platzpaaren (statistische Mechanik)	U	innere Energie, potentielle Energie, Störung
r	Strecke	v	Reaktionsgeschwindigkeit, Differenz zwischen idealem und realem Molvolumen,
$\overline{r^2}$	mittleres Quadrat des Trägheitsradius (Polymerknäuel)		Volumen (eines einzelnen Teilchens)
R	Abstand, Radius, elektrischer Widerstand, Gaskonstante	v	Geschwindigkeit
R_0	RAYLEIGH-Verhältnis (Lichtstreuung)	V	Volumen
\mathcal{R}	RYDBERG-Konstante	\mathcal{V}	elektrostatisches Potential
s	Atomorbital	w	Arbeit
s	Sedimentationskonstante, Symmetriezahl, Zahl der Freiheitsgrade	w	Geschwindigkeit
s	Elektronenspin	W	Anzahl von Zuständen, Trefferwahrscheinlichkeit (Stoßtheorie)
\hat{s}	Operator für den Eigendrehimpuls (Spin)	x	Auslenkung
S	Termsymbol	X	Molenbruch, generalisierte »Kraft« (z. B. Gradient des chemischen Potentials)
S	Entropie, Gesamtspin-Quantenzahl	z	Kompressibilitätsfaktor, Ladungszahl, Stoßhäufigkeit (einzelnes Teilchen), Zustandssumme (einzelnes Teilchen)
S	Gesamtspin	Z	Ordnungszahl, Stoßhäufigkeit (gesamtes System), Zustandssumme (einer kanonischen Gesamtheit)
\mathcal{S}	Grenzfläche		
t	molekulares Tetraederorbital		
t	Überführungszahl, Zeit		
α	Ausdehnungskoeffizient, Dissoziationsgrad, Polarisierbarkeit	δ	chemische Verschiebung, Deformationsschwingung, Dicke (NERNSTsche Schicht), virtuelle Veränderung
β	Kompressibilität, thermischer Diffusionskoeffizient, Abkürzung für $(kT)^{-1}$	δ	Molekelorbital
γ	C_p/C_v , Aktivitätskoeffizient, Fugazitätskoeffizient, Gravitationskonstante, Grenzflächenspannung, magnetogyrisches Verhältnis	∂	partielles Differential
f	Fugazität bei P/Fugazität bei 1 atm, GIBBSsche Adsorption (Grenz- flächenkonzentration), irreduzible Darstellung	Δ	Termsymbol für Bindungselektronen
		ε	Energie je Freiheitsgrad eines einzelnen Teilchens ($\frac{1}{2} kT$), Dielektrizitätskonstante, Einzelpotential
		ζ	Grenzflächenpotential
		η	Polarisation einer elektrochemischen Zelle, Viskositätskoeffizient, Wirkungsgrad

η_D	Konzentrations-(Diffusions-)über- spannung		Molekelorbital, Spiegelung,
θ	Bruchteil der von Molekeln bedeckten Oberfläche, empirische Temperatur, Winkel, insbesondere BRAGGScher Glanzwinkel	σ_r	Reaktionsquerschnitt
Θ	Winkelfunktion	σ_Q	Wirkungsquerschnitt für den Lösch- vorgang
κ	spezifische Leitfähigkeit, Transmissionskoeffizient, Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	Σ	Termsymbol für Bindungselektronen
λ	mittlere freie Weglänge, Störparameter, Wellenlänge	τ	chemische Relaxationszeit, Halbwertszeit, Turbidität
Λ	Äquivalentleitfähigkeit	T	Austrittspotential
μ	chemisches Potential, JOULE-THOMSON-Koeffizient, magnetische Permeabilität reduzierte Masse	φ	Fluidität (η^{-1}), Phasenverschiebung, Volumenbruchteil eines gelösten Stoffes, Winkel
μ_B	BOHRsches Magneton	Φ	inneres (GALVANI-)Potential elektrostatisches Potential, Quantenausbeute,
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential		quantenmechanische Zustands- funktion (Impuls, Zeit)
μ	magnetisches Moment, Kerndipolmoment	Φ_L	Lumineszenzausbeute
ν	Frequenz, stöchiometrischer Koeffizient, Streckschwingung	χ	Oberflächenpotential, paramagnetische Suszeptibilität
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	ψ	Wellenfunktion (Wahrscheinlich- keitsamplitude), VOLTA-Potential
π	Molekelorbital	Ψ	quantenmechanische Zustands- funktion (Ort, Zeit), komplexe Wellenfunktion
Π	osmotischer Druck,		
Π	Termsymbol für Bindungselektronen,	ξ	Laufzahl
ϱ	Dichte, Ladungsdichte, spezifischer Widerstand	ω	Raumwinkel, Separationskonstante, Winkelgeschwindigkeit
σ	Flächenladung (Kondensator), Leitfähigkeit,		
∇	Nabla-Operator	\sim	proportional
\mp	Komplex	\approx	ungefähr gleich
\wedge	Operator	\triangleq	bedeutet, entspricht
\bullet	reiner Stoff (Standardzustand)	\approx	entspricht ungefähr
\ominus	Standardzustand	$:=$	definitionsgemäß gleich
$*$	aktivierte Stelle (Oberfläche), angeregte Spezies	\equiv	identisch mit

1. Kapitel

Physikochemische Systeme

Wie möcht denn der sehng, ob i rot sehng kann, wenn i doch aa net siehch, ob er rotsehng kann, – und wenn vielleicht i rot sehng kann, aber er net, und er meint, i siehch's net, weil er's aa net siehcht, oder weil des, was er siehcht, gar net amal rot is?

KARL VALENTIN

Auf unserem Planeten Erde haben die Mechanismen der Evolution komplizierte Netzwerke von Nervenzellen in höheren Organismen geschaffen, die wir *Gehirn* nennen. Dieses Organ ruft elektrische Phänomene in Raum und Zeit hervor, die wir *Bewußtsein*, *Willenskraft* und *Gedächtnis* nennen. Das Gehirn in einem höheren Primaten, dem *Homo sapiens*, schuf ein Medium zur gegenseitigen *Verständigung* und zum Sammeln von *Informationen*, das wir *Sprache* nennen. Einige menschliche Gehirne waren beständig bestrebt, die Eingangssignale aus ihrer Umwelt zu analysieren. Eine Art der Analyse, die wir *Wissenschaft* nennen, erwies sich als besonders erfolgreich bei der Deutung, Korrelation, Abwandlung und Kontrolle der von den Sinnesorganen wahrgenommenen Reize.

Die Sprache eignete sich zwar sehr gut für Mitteilungen, die sich mit dem Inhalt von Sinneswahrnehmungen befaßten; sie erlaubte dem Gehirn jedoch nicht, über sich selbst oder über seine Beziehung zur Welt zu sprechen, ohne in Paradoxien oder Widersprüche zu verfallen. So gibt es zwar unzählige Bücher, gefüllt mit den Ergebnissen der Wissenschaft und unzählige Menschen, die sich mit Wissenschaft beschäftigen. Endlich haben wir selbst die welterschütternden Auswirkungen der Wissenschaft erlebt. Dennoch ist es nicht möglich, in Worten befriedigend zu erklären, was Wissenschaft eigentlich sei, oder gar den Mechanismus zu erklären, der durch Forschung zur Wissenschaft führt. Dieses Dilemma ist wohl am treffendsten von HEGEL charakterisiert worden: »Man soll das Erkenntnisvermögen erkennen, ehe man erkennt. Wie man erkennen will, ohne zu erkennen, vor der Wahrheit das Wahre erfassen will, ist nicht zu sagen. Es ist die Geschichte, die vom Scholastikus erzählt wird, der nicht ins Wasser gehen wollte, als bis er schwimmen könne.«

1. Was ist Wissenschaft?

Eines dieser Denkmodelle heißt *Konventionalismus*. Hiernach schuf oder erfand das menschliche Gehirn bestimmte logische Strukturen, die man *Naturgesetze* nennt, und entwickelte sodann besondere Methoden, die man *Experimente* nennt, mit denen sich die Sinneswahrnehmungen so auswählen lassen, daß sie in das von den Naturgesetzen geschaffene Bild passen. Nach Ansicht der Konventionalisten ist der Wissenschaftler einem schaffenden Künstler zu vergleichen, der sich statt der Farbe oder des Marmors der unorganisierten Signale einer chaotischen Welt bedient. Wichtige Vertreter dieser Philosophie der Wissenschaften waren POINCARÉ, DUHEM und EDDINGTON*.

Ein zweites philosophisches System, der *Induktivismus*, betrachtet als Grundprozedur der Wissenschaft die Sammlung und Klassifizierung der Sinneswahrnehmungen in der Weise, daß *beobachtbare Tatsachen* entstehen. Aus diesen Fakten kann der Wissenschaftler durch die Methode der *induktiven Logik* allgemeine Schlüsse ziehen, die man Naturgesetze nennt. In seinem Werk *Novum organum* (1620) bezeichnete FRANCIS BACON diese Methode als einzig angemessene wissenschaftliche Methode; seine starke Betonung beobachtbarer Tatsachen war zu jener Zeit ein wichtiges philosophisches Antidotum gegen die mittelalterliche Neigung, sich auf eine formale Logik mit all ihren Beschränktheiten zu stützen. Die Baconsche Definition der wissenschaftlichen Methode entspricht wohl am ehesten dem, was sich ein Laie unter wissenschaftlicher Tätigkeit vorstellt, und in der Tat haben auch kompetente Philosophen unserer Zeit, vor allem RUSSELL und REICHENBACH**, den Induktivismus in seinen wesentlichsten Elementen unterstützt.

Eine dritte Philosophie der Wissenschaft, der *Deduktivismus*, hebt die primäre Bedeutung der Theorie hervor. Was hierunter zu verstehen ist, hat POPPER*** folgendermaßen formuliert: Theorien sind Netze, in denen wir das fangen, was wir »die Welt« nennen; mit ihnen machen wir die Welt unserem Verstand zugänglich, erklären und meistern sie. Dabei bemühen wir uns, die Maschen des Netzes feiner und feiner zu machen.

Nach der Auffassung der Deduktivisten gibt es keine beweiskräftige induktive Logik, da man allgemeine Feststellungen niemals aus irgendwelchen besonderen Ereignissen beweisen kann. Umgekehrt läßt sich eine allgemeine Behauptung durch eine einzige konträre Beobachtung am Einzelfall widerlegen. Eine wissenschaftliche Theorie läßt sich daher grundsätzlich nicht beweisen, sehr wohl hingegen widerlegen, – sofern sie auf falschen Voraussetzungen beruht. Das Kriterium hierfür ist das Experiment.

Die hier kurz skizzierten philosophischen Modelle geben nur einen kleinen Aus-

* HENRI POINCARÉ, *Science and Hypothesis*, Dover Publications, New York 1952;

PIERRE DUHEM, *The System of the World*, Librarie Scientifique Hermann et Cie., Paris 1954;

ARTHUR STANLEY EDDINGTON, *The Philosophy of Physical Science*, Univ. of Michigan Press, Ann Arbor, Mich., 1958.

** BERTRAND RUSSELL, *Human Knowledge, Its Scope and Limits*, Simon and Schuster, New York 1948;

HANS REICHENBACH, *The Rise of Scientific Philosophy*, Univ. of California Press, Berkeley 1963.

*** KARL R. POPPER, *The Logic of Scientific Discovery*, Harper Torchbooks, New York 1965.

schnitt aus der Vielzahl der Bemühungen, die wissenschaftliche Methode sprachlich zu fassen. Wir selbst wenden uns nun jenem Teil der Wissenschaft zu, der *Physikalische Chemie* genannt wird. Bei diesem Studium wollen wir wenigstens dann und wann innehalten und uns fragen, welcher philosophischen Schule wir angehören.

2. Das Lehr- und Forschungsgebiet der Physikalischen Chemie

Die Physikalische Chemie ist eine noch verhältnismäßig junge Wissenschaft. Sie ist 100 bis 150 Jahre alt, je nachdem, ob man GAY-LUSSAC und AVOGADRO, oder CARNOT oder JOULE, oder erst VAN'T HOFF und seine Zeitgenossen an ihren Anfang stellen will. Nicht ganz einfach ist die Abgrenzung des Lehrgebietes der Physikalischen Chemie. Wie ihr Name sagt, hat sie sich auf dem Grenzgebiet der Chemie und Physik angesiedelt. Ihre Aufgabe ist es, die physikalischen Gesetze der Chemie zu finden und zu erläutern und damit die beiden klassischen Forschungsrichtungen zu verknüpfen. Ins Gebiet der Physik hinein ragen z. B. die Atomistik, die Quantentheorie und die Wellenmechanik. Der Chemie eng benachbart sind die Thermochemie, die Elektrochemie sowie Photo- und Strahlenchemie. Kernstücke der Physikalischen Chemie sind nach wie vor die Thermodynamik und die Kinetik.

Es scheint zwei gleichermaßen logische Wege zum Studium eines Zweiges der Wissenschaften wie der Physikalischen Chemie zu geben. Beim synthetischen Weg beginnen wir z. B. mit der Struktur und dem Verhalten der Materie im Zustand ihrer feinsten Verteilung und schreiten allmählich von Elektronen zu Atomen und Molekeln bis zu höheren Aggregatzuständen und chemischen Reaktionen fort. Umgekehrt können wir einen analytischen Weg beschreiten und mit Materie – chemischen Elementen oder Verbindungen – beginnen, wie wir sie im Laboratorium vorfinden. Von da aus gehen wir den Weg zu so feinen Unterteilungen der Materie, als wir sie zur Erklärung unserer experimentellen Ergebnisse benötigen. Diese letztere Methode entspricht eher der historischen Entwicklung; allerdings ist bei einem so weitläufigen Gebiet, dessen verschiedene Zweige sich unterschiedlich rasch entwickelten, eine strenge Anlehnung an die geschichtliche Entwicklung nicht möglich.

Zwei Hauptprobleme haben die Physikochemiker lange Zeit beschäftigt: die Lage des chemischen Gleichgewichts (der wichtigste Gegenstand der chemischen Thermodynamik) und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (das Gebiet der chemischen Kinetik). Diese Probleme sind letztlich mit den Wechselwirkungen der Molekeln verknüpft; ihre Lösung sollte in der Mechanik der Molekeln und der Molekelaggregate enthalten sein. Das Problem der Molekelstruktur ist daher ein wichtiger Teil der Physikalischen Chemie. Die statistische Mechanik endlich ist die Disziplin, die es uns erlaubt, unsere Kenntnisse über die Molekelstruktur auf den Gebieten des Gleichgewichts und der Kinetik fruchtbar werden zu lassen. Wir beginnen mit der Thermodynamik, welche sich der Begriffe und Konzepte der makroskopischen Welt bedient. Dabei folgen wir der historischen Entwick-

lung des Gegenstandes vornehmlich deshalb, weil sich über die Natur einer Sache mehr erfahren läßt, wenn man bei der Konstruktion zuschaut als wenn man das fertige und polierte Produkt betrachtet.

3. Mechanik: Die Kraft

Die Bezeichnung *Thermodynamik* leitet sich ab von der *Dynamik*; diese stellt den Teil der *Mechanik* dar, der sich mit bewegter Materie befaßt. Die Wissenschaft der Mechanik beruht vor allem auf den Arbeiten von ISAAC NEWTON (1643–1727). Die Diskussion der Gesetze der Mechanik beginnt meist mit der Formulierung der folgenden Grundgleichung (Axiom):

$$\mathbf{F} := m\mathbf{a} \quad [1.1]$$

Hierin ist

$$\mathbf{a} := d\mathbf{v}/dt$$

Diese Gleichung drückt die Proportionalität zwischen einer vektoriellen Größe \mathbf{F} , nämlich die auf einen Gegenstand wirkende *Kraft*, und der *Beschleunigung* \mathbf{a} des Körpers aus. Der Vektor \mathbf{a} liegt in derselben Richtung wie der Vektor der Kraft. Der Proportionalitätsfaktor in dieser Gleichung ist die *Masse* m . (Ein Vektor hat sowohl eine bestimmte Richtung als auch eine bestimmte Größe. Wenn bei einer Betrachtung alle Vektoren dieselbe Richtung haben, soll im folgenden auf die vektorielle Schreibweise – halbfett – verzichtet werden.) [1.1] kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{F} = \frac{d(m\mathbf{v})}{dt} \quad [1.2]$$

Das Produkt aus Masse und Geschwindigkeit \mathbf{v} nennt man den *Impuls*; dieser ist eine vektorielle Größe.

Das NEWTONsche Gravitationsgesetz lautet:

$$\mathbf{F} = \frac{\gamma m_1 m_2}{r_{12}^2} \cdot \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$$

Hiernach herrscht zwischen zwei Massen m_1 und m_2 eine Anziehungskraft, die proportional dem Massenprodukt und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung \mathbf{r} ist. Wenn die Gravitationsmasse und die träge Masse in [1.1] identisch sind, dann ist die Proportionalitätskonstante

$$\gamma = 6,670 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}$$

Die Gewichtskraft G eines Körpers ist die Kraft, mit der dieser von der Erde angezogen wird. Sie ändert sich geringfügig mit der geographischen Lage, da die Erde keine vollkommene Kugel ist. Zudem kann die effektive Masse (Dichte unter dem Beobachtungspunkt) etwas schwanken. Es ist:

$$G = mg$$

Hierin ist g die Beschleunigung beim freien Fall im Vakuum. Für g kann meist ein Mittelwert von $9,81 \text{ ms}^{-2}$ eingesetzt werden. In der Praxis mißt man die Masse eines Körpers durch den Vergleich seines Gewichts mit dem eines bekannten Standards (Waage); es ist

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{G_1}{G_2}$$

4. Mechanische Arbeit

Wenn sich der Angriffspunkt einer Kraft F bewegt, wird Arbeit verrichtet. Verschiebt sich der Angriffspunkt *in Richtung der Kraft* um eine Entfernung dr , dann verrichtet die Kraft F einen Arbeitsbetrag von

$$dw := Fdr \quad [1.3]$$

Wenn sich die Angriffsstelle der Kraft nicht in derselben Richtung bewegt wie die Kraft selbst, sondern in einem Winkel θ zu dieser, dann haben wir die in Abb. 1.1 gezeigte Situation. Der Betrag der Kraftkomponente in Richtung der Bewegung ist $F \cos \theta$; für das Arbeitsdifferential gilt dann:

$$dw = F \cos \theta dr \quad [1.4]$$

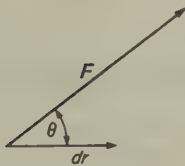


Abb. 1.1 Definition eines Arbeitsdifferentials.

$$dw = F dr \cos \theta$$

Für ein kartesisches Achsensystem x, y, z mit den Kraftkomponenten F_x, F_y und F_z gilt:

$$dw = F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad [1.5]$$

Wenn eine Kraft in Richtung und Größe gleich bleibt, läßt sich [1.3] integrieren:

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F dr = F(r_1 - r_0)$$

Als Beispiel betrachten wir die Kraft, die auf einen Körper der Masse m im Gravitationsfeld der Erde wirkt. Für Abstände, die klein sind im Vergleich zum Durchmesser der Erde, gilt:

$$F = mg$$

Um einen Körper aus dem Gravitationsfeld der Erde zu heben, müssen wir eine äußere Kraft der Größe mg anwenden. Wenn wir eine Masse von einem Kilogramm um einen Meter heben, wird die folgende Arbeit verrichtet:

$$\begin{aligned} w &= mgr_1 = (1)(9,80665)(1) \text{ kg ms}^{-2} \text{ m} \\ &= 9,80665 \text{ N} \cdot \text{m} = 9,80665 \text{ J} \end{aligned}$$

Ein Anwendungsbeispiel für [1.3] bei nichtkonstanter Kraft ist das Dehnen einer elastischen Spiralfeder. In Übereinstimmung mit dem Gesetz von HOOKE (1660), *ut tensio sic vis*, ist die rücktreibende Kraft direkt proportional der Dehnung:

$$F = -fr \quad [1.6]$$

Hierin bedeutet f die *Kraftkonstante* der Feder. Die bei der Dehnung der Feder um die Strecke dr verrichtete Arbeit dw ist dann:

$$dw = fr dr$$

Durch eine Konvention wurde festgelegt, daß die an der Feder verrichtete Arbeit das positive Vorzeichen erhält.

Wenn die Feder um einen Betrag r_1 gedehnt wird, gilt:

$$w = \int_0^{r_1} fr dr = \frac{f}{2} r_1^2 \quad [1.7a]$$

Für die bei einer Dehnung in beliebiger Richtung des Raumes verrichtete Arbeit gilt gemäß [1.5]:

$$w = \int_a^b (F_x dx + F_y dy + F_z dz) \quad [1.7b]$$

Die Kraftkomponenten können sich entlang der Kurve, die der Massenpunkt beschreibt, von Stelle zu Stelle ändern. Sie sind Funktionen der Raumkoordinaten x, y, z :

$$F_x(x, y, z), \quad F_y(x, y, z) \quad \text{und} \quad F_z(x, y, z)$$

Es ist evident, daß der Wert des *Kurvenintegrals* vom genauen Weg zwischen den zwei Grenzen a und b abhängt.

5. Mechanische Energie

RENÉ DESCARTES erklärte 1644, daß Gott bei der Schöpfung der Welt dem Universum einen bestimmten Betrag an Bewegung in der Form wirbelnder Flüssigkeiten (vortices) mitteilte, und diese Bewegung solle ewig anhalten und weder größer noch kleiner werden. Nach dem Tode von DESCARTES tobte noch fast ein Jahrhundert lang eine Kontroverse zwischen seinen Schülern und denen von LEIBNIZ über die Frage der Erhaltung von Bewegung. Und wie es oft geschieht: Das Fehlen präziser Definitionen der verwendeten Ausdrücke verhinderte eine Übereinstimmung der Geister. Damals bezeichnete das Wort *Bewegung* üblicherweise das, was wir heute *Impuls* nennen. In der Tat wird der in eine bestimmte Richtung gehende Impuls bei Zusammenstößen zwischen elastischen Körpern erhalten.

HUYGENS entdeckte 1669, daß bei allen Zusammenstößen zwischen elastischen Körpern die Summe der Produkte aus der Masse und dem Quadrat der Geschwindigkeit der jeweils beteiligten Körper ($\sum mv^2$) konstant bleibt. LEIBNIZ nannte das Produkt mv^2 *vis viva*, die Lebendige Kraft. JEAN BERNOULLI fragte sich um 1735, was mit der *vis viva* bei inelastischen Kollisionen geschehe. Er kam zu dem Schluß, daß ein Teil davon als eine Art von *vis mortua* verlorengehe. Bei allen mechanischen Systemen, die ohne Reibung arbeiten, blieb die Summe von *vis viva* und *vis mortua* konstant. Diese Idee wurde 1742 auch von EMILIE DU CHÂTELET, der Geliebten Voltaires, klar ausgedrückt. Sie sagte, es sei zwar schwierig, den Weg der *vis viva* bei einer inelastischen Kollision zu verfolgen, dennoch müsse sie in irgendeiner Weise erhalten bleiben.

Der erste, der das Wort *Energie* verwendete, war offenbar D'ALEMBERT in der französischen »Encyclopédie« von 1785: *In einem bewegten Körper steckt eine Anstrengung oder Energie, die in einem ruhenden Körper durchaus nicht enthalten ist.* 1787 nannte THOMAS YOUNG die *vis viva* die »wirkliche Energie« und die *vis mortua* die *potentielle Energie*. Der Ausdruck *kinetische Energie* für $\frac{1}{2} mv^2$ wurde viel später durch WILLIAM THOMSON eingeführt.

Wir können diesen Gedanken eine mathematische Formulierung geben; hierbei beginnen wir mit [1.3]. Wir lassen auf einen Körper in der Lage r_0 eine Kraft $F(r)$ wirken, die nur von der Lage des Körpers abhängt. In Abwesenheit irgendwelcher anderen Kräfte besteht die an dem Körper verrichtete Arbeit in einer endlichen Versetzung des Körpers von r_0 nach r_1 :

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F(r) dr \quad [1.8]$$

Das Wegintegral kann in ein Zeitintegral verwandelt werden:

$$w = \int_{t_0}^{t_1} F(r) \frac{dr}{dt} dt = \int_{t_0}^{t_1} F(r) v dt$$

Durch Einführung des NEWTONschen Kraftgesetzes [1.1] erhalten wir:

$$w = \int_{t_0}^{t_1} m \frac{dv}{dt} v dt = m \int_{v_0}^{v_1} v dv$$

Die Integration liefert

$$w = \frac{1}{2} m v_1^2 - \frac{1}{2} m v_0^2 \quad [1.9]$$

Die kinetische Energie ist definiert durch $E_{\text{kin}} := \frac{1}{2} m v^2$. (Im folgenden wird anstelle von E_{kin} nur E verwendet.) Es ist daher:

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F(r) dr = E_1 - E_0 \quad [1.10]$$

Die an dem Körper verrichtete Arbeit ist gleich der Differenz zwischen den kinetischen Energien im End- und im Anfangszustand.

Da die Kraft in [1.10] nur eine Funktion von r ist, definiert das Integral eine andere Funktion von r , die wir folgendermaßen schreiben können:

$$\begin{aligned} F(r) dr &:= -dU(r) \\ F(r) &= - \frac{dU(r)}{dr} \end{aligned} \quad [1.11]$$

Aus [1.10] wird nun:

$$\int_{r_0}^{r_1} F(r) dr = U(r_0) - U(r_1) = E_1 - E_0$$

oder

$$U_0 + E_0 = U_1 + E_1 \quad [1.12]$$

Die neue Funktion $U(r)$ bedeutet die *potentielle Energie*. Die Summe der potentiellen und der kinetischen Energie, $U + E$, ist die *gesamte mechanische Energie* des Körpers, und diese Summe bleibt offensichtlich konstant. Gleichung [1.12] hat die typische Form eines *Erhaltungssatzes*; sie ist ein Ausdruck des mechanischen Prinzips der *Erhaltung der Energie*. So wird z. B. der Zuwachs an kinetischer Energie eines im Vakuum fallenden Körpers genau ausgeglichen durch einen entsprechenden Verlust an potentieller Energie.

Wenn eine Kraft sowohl von der Geschwindigkeit als auch von der Lage eines Körpers abhängt, ist die Situation etwas komplizierter. Dies wäre z. B. der Fall, wenn der Körper nicht im Vakuum, sondern in einem viskosen Medium wie Luft oder Wasser fiele. Je höher die Geschwindigkeit des fallenden Körpers ist, desto größer ist auch der Reibungs- oder Zähigkeitswiderstand, der der Schwerkraft

entgegenwirkt. Wir können nun nicht länger schreiben $F(r) = -dU/dr$, und wir können auch nicht erwarten, daß eine Gleichung wie [1.12] noch erfüllt wird, da die mechanische Energie nicht mehr erhalten bleibt. Von Anbeginn der Menschheitsgeschichte war es bekannt, daß die »Vernichtung« von Energie durch Reibung von der Entwicklung eines Etwas begleitet ist, das man *Wärme* nennt. Wir werden später sehen, wie es möglich wurde, die Wärme bei der Betrachtung der verschiedenen Möglichkeiten der Energieverwandlung zu berücksichtigen und auf diese Weise ein neues und allgemeineres Prinzip der Erhaltung der Energie zu gewinnen.

Es sei noch erwähnt, daß man für einen (im Koordinatensystem) ruhenden Körper angeben kann, er habe keine kinetische Energie mehr ($E_{\text{kin}} = 0$); andererseits gibt es jedoch keinen natürlich definierten Nullpunkt der potentiellen Energie. Wir können nur Differenzen der potentiellen Energie messen. Für bestimmte Fälle definiert man jedoch einen Nullpunkt der potentiellen Energie durch Konvention. Ein Beispiel ist die Wahl von $U(r) = 0$ für die potentielle Energie der Gravitation, wenn zwei Körper unendlich weit voneinander entfernt sind.

6. Gleichgewicht

Der Chemiker experimentiert gewöhnlich nicht mit individuellen Teilchen irgendwelcher Art, sondern mit komplexeren *Systemen*, die feste Stoffe, Flüssigkeiten und Gase enthalten können. Ein System ist ein Teil der Welt, der vom Rest der Welt durch definierte Grenzen abgetrennt ist. Die Welt außerhalb dieser Grenzen nennen wir die *Umgebung* des Systems. Wenn die Grenzen von der Art sind, daß kei-

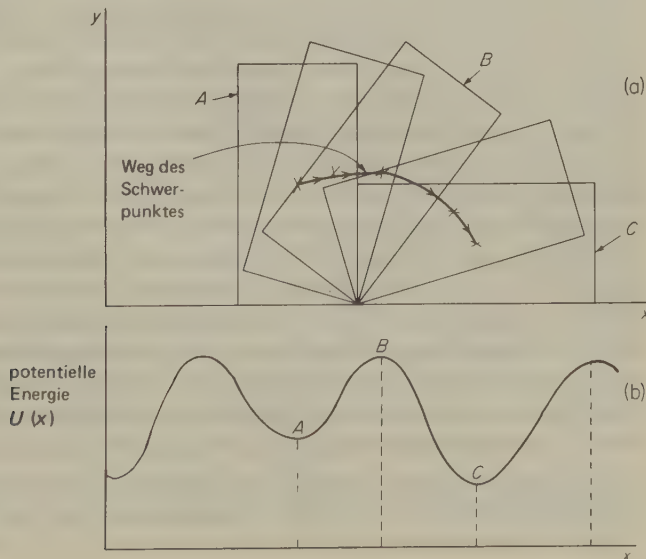


Abb. 1.2 Schematische Darstellung des mechanischen Gleichgewichts.

nerlei Wechselwirkung zwischen der Umgebung und dem System selbst stattfinden kann, dann sprechen wir von einem *isolierten System*.

Wir sagen, daß wir mit den Experimenten, die wir an einem bestimmten System durchführen, seine *Eigenschaften* messen; diese wiederum sind die Attribute, die uns eine Beschreibung des Systems mit aller nötigen Vollständigkeit ermöglichen. Diese vollständige Beschreibung nennt man die Definition des *Zustandes* eines Systems.

Hier begegnet uns die Vorstellung der Vorhersagbarkeit. Haben wir einmal die Eigenschaften eines Systems gemessen, dann erwarten wir auch, das Verhalten eines zweiten Systems mit denselben Eigenschaften aus unserer Kenntnis des Verhaltens des ursprünglichen Systems vorhersagen zu können. Im allgemeinen ist dies nur möglich, wenn das System einen Zustand erreicht hat, den wir als Gleichgewicht bezeichnen. Man sagt, ein System habe diesen *Gleichgewichtszustand* erreicht, wenn es keine weitere Neigung mehr zeigt, seine Eigenschaften mit der Zeit zu verändern. Die Gleichgewichtsbedingungen eines Systems sind reproduzierbar und lassen sich durch bestimmte Eigenschaften definieren, die wir *Zustandseigenschaften* (*Zustandsfunktionen*) nennen. Diese hängen definitionsgemäß nicht von der Vorgeschichte des Systems vor Erreichung des Gleichgewichtszustandes ab*.

Ein einfaches mechanisches Bild soll das Konzept des Gleichgewichts erklären. Abb. 1.2a zeigt drei verschiedene Gleichgewichtslagen einer Schachtel, die auf einem Tisch liegt. In den Positionen *A* und *C* liegt der Schwerpunkt niedriger als in Lagen, die man durch leichtes Kippen der Schachtel erhält. Stellt man also, ausgehend von den Lagen *A* oder *C*, die Schachtel ein wenig auf die Kante, dann neigt sie dazu, spontan in ihre ursprüngliche Stellung zurückzukehren. Die potentielle Gravitationsenergie der Schachtel in den Positionen *A* oder *C* befindet sich in einem Minimum, und beide Lagen stellen ein stabiles Gleichgewicht dar. Dennoch ist *C* offenbar stabiler als *A*; hinreichend starkes Kippen der Schachtel aus Position *A* wird ein Umfallen nach *C* hervorrufen. Man sagt daher, die Schachtel befinde sich bei *A* in einem metastabilen Gleichgewicht.

Position *B* ist ebenfalls eine Gleichgewichtslage, aber eine labile. Dies wird jeder bestätigen können, der einmal versucht hat, auf zwei Beinen eines Stuhls zu balancieren. Der Schwerpunkt der Schachtel in Position *B* liegt höher als in jeder anderen, durch Kippen auf der Kante erreichbaren Lage. Auch die kleinste Kippbewegung wird die Schachtel entweder in die Position *A* oder in die Position *C* fallen lassen. Die potentielle Energie nimmt bei der Annäherung eines Systems an ein labiles Gleichgewicht ein Maximum an, und solch eine Position kann nur realisiert werden, wenn alle störenden Kräfte ferngehalten werden.

Diese Beziehung kann man in eine etwas mathematischere Form bringen, indem man die potentielle Energie des Systems als Funktion der horizontalen Lage des Schwerpunkts abträgt (Abb. 1.2b). Stabile Gleichgewichtslagen sind durch Minima in der Kurve gekennzeichnet, zum labilen Gleichgewicht gehört das Maxi-

* Ein erheblich schwierigeres und manchmal unlösbares Problem ist die Angabe des Zustandes eines Systems, das sich nicht im Gleichgewicht befindet. Hierzu müssen wir für das System in der Regel eine größere Zahl von Variablen definieren.

mum B der Kurve. In jedem System wechseln stabile und labile Gleichgewichtslagen in dieser Weise ab. Für eine Gleichgewichtslage ist die erste Ableitung der Funktion (die Steigung der Kurve) gleich null; wir können also die Gleichgewichtsbedingung folgendermaßen schreiben:

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$$

Die Untersuchung der zweiten Ableitung zeigt, ob das Gleichgewicht stabil oder labil ist:

$$\left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=r_0} > 0 \quad \text{stabil}$$

$$\left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=r_0} < 0 \quad \text{labil}$$

Diese Gleichgewichtsbetrachtungen wurden an einem sehr einfachen mechanischen Modell angestellt. Es ist jedoch möglich, auch für kompliziertere physikochemische Systeme, die wir noch studieren wollen, ähnliche Prinzipien zu finden. Solche Systeme können zusätzlich zu den rein mechanischen Änderungen noch Temperatur- und Zustandsänderungen erleiden oder auch chemischen Reaktionen unterliegen. Aufgabe der Thermodynamik ist es, Funktionen zu ersinnen, die in diesen allgemeineren Systemen die Rolle übernehmen, die die potentielle Energie in der Mechanik spielt.

7. Die thermischen Eigenschaften der Materie

Um den Zustand einer Substanz genau festzulegen, die wir im Laboratorium untersucht haben, müssen wir die Zahlenwerte bestimmter gemessener Eigenschaften angeben. Da es Gleichungen gibt, die Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften deutlich machen, ist es für eine genaue Definierung des Zustandes einer Substanz nicht notwendig, die Werte für alle möglichen Eigenschaften anzugeben. Wenn wir z. B. ein Gas oder eine Flüssigkeit als Versuchssubstanz wählen und äußere Kraftfelder (Gravitations- und elektromagnetische Felder) vernachlässigen, dann benötigt man für die genaue Beschreibung des Zustandes nur einige wenige Größen. (Eigenschaften und Zustand von Festkörpern lassen sich wesentlich schwieriger definieren; sie können z. B. in komplizierter Weise von der Richtung abhängen.) Für den Augenblick wollen wir das Problem auf reine Stoffe beschränken, für die wir die Zusammensetzung als konstant ansehen können. Meist legen wir die Masse m der Substanz fest. Um den Zustand unseres Systems, hier ein Gas oder eine Flüssigkeit, zu definieren, könnten wir eine große Zahl von Stoffeigenschaften messen. Wir werden unsere Aufmerksamkeit jedoch auf die

drei thermodynamischen Variablen konzentrieren: den Druck P , das Volumen V und die Temperatur θ . Legen wir zwei von diesen in beliebiger Paarung fest, dann zeigt uns das Experiment, daß damit auch der Wert für die dritte Variable festgelegt ist. Dies bedeutet das Vorhandensein einer strengen Wechselbeziehung zwischen diesen Variablen. In anderen Worten: Von den drei Zustandsgrößen P , V und θ sind nur zwei unabhängig variierbar. Es sei besonders hervorgehoben, daß wir den Zustand einer Substanz vollständig durch die zwei mechanischen Variablen P und V beschreiben und auf die Verwendung der thermischen Variablen θ verzichten können.

Bei der Verwendung des Druckes P als einer Variablen zur Beschreibung des Zustandes einer Substanz ist etwas Vorsicht am Platze. Dies sei am Beispiel eines zylindrischen Gefäßes geschildert, das ein Fluidum (Flüssigkeit oder Gas) enthält, das nach oben hin durch einen reibungslos beweglichen, völlig dicht schließenden Stempel abgedeckt wird (Abb. 1.3). Wir können den Druck auf das Fluidum im Gleichgewicht berechnen, indem wir die auf den Stempel wirkende Kraft durch dessen Fläche dividieren ($P = F/A$). Die durch das Gewicht dargestellte Kraft F schließt auch die Kraft mit ein, die von der Erdatmosphäre ausgeübt wird.

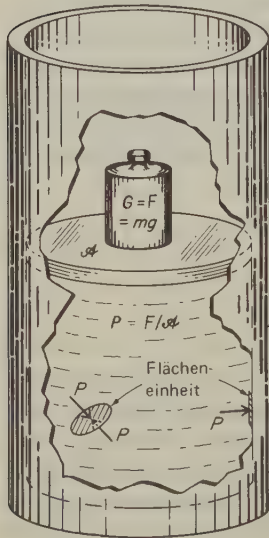


Abb. 1.3 Definition des Druckes in einem Fluidum im Gleichgewicht (unter Vernachlässigung des Gravitationsfeldes im System).

Bei dieser Untersuchung haben wir das Eigengewicht des Fluidums vernachlässigt. Würden wir dieses berücksichtigen, dann müßte eine zusätzliche Kraft je Flächeneinheit angegeben werden, die mit der Tiefe der Meßstelle im Gefäß zunimmt und die jeweils gleich dem Gewicht der Säule aus Fluidum über der betrachteten Fläche ist. In den nun folgenden Untersuchungen soll dieser Einfluß des Gewichtes vernachlässigt werden; wir wollen also den Druck auf ein bestimmtes Flüssigkeits- oder Gasvolumen für das gesamte System als konstant ansehen.

Wenn Flüssigkeit oder Gas sich nicht im Gleichgewicht befinden, können wir nur noch einen äußeren Druck P_{ex} auf dem Stempel definieren; dieser ist aber eindeutig nicht eine Zustandseigenschaft des Systems selbst. Solange sich das Gleichgewicht nicht eingestellt hat, kann der Druck von Meßstelle zu Meßstelle im System verschieden sein, wir können also seinen Zustand nicht durch einen bestimmten Druck P definieren.

Man kann die Eigenschaften eines Systems als *extensiv* oder *intensiv* klassifizieren. *Extensive Eigenschaften sind additiv*; ihr Wert für das gesamte System ist gleich der Summe der Einzelwerte für individuelle Teile des Systems. Beispiele sind das Volumen und die Masse. *Intensive Eigenschaften sind nicht additiv*. Beispiele hierfür sind die Temperatur und der Druck. Die Temperatur irgendeines kleinen Teiles eines Systems, das sich im Gleichgewicht befindet, ist dieselbe wie die des Gesamtsystems.

Der Begriff der Temperatur entwickelte sich aus Sinneswahrnehmungen der Hitze und Kälte. Man hat gefunden, daß diese Wahrnehmungen mit den Ablesungen auf Flüssigkeitsthermometern in Verbindung gebracht werden können. Der französische Arzt JEAN REY benützte 1631 eine Glaskugel mit eingesetzter Kapillare, die teilweise mit Wasser gefüllt war, als Fieberthermometer. FERDINAND II., Großherzog von Toskanien, Landesfürst GALILEIS und Gründer der Accademia del Cimento de Firenze, erfand 1641 ein »Thermoskop«. Dieses bestand aus einem Glasbehälter mit verjüngter Steigsäule und einer Alkoholfüllung. Auf einer gleichmäßig geteilten Skala wurden als »Fixpunkte« die Volumina bei »strengster Winterkälte« und »größter Sommerhitze« angegeben. Genauere Fixpunkte führte 1688 DALENCÉ ein, der den Schmelzpunkt des Schnees mit -10° und den Schmelzpunkt der Butter mit $+10^{\circ}$ bezeichnete. Schon 1694 benützte RENALDI den Siedepunkt des Wassers als den oberen Fixpunkt und den Schmelzpunkt des Eises als den unteren. Um die Angaben dieser Fixpunkte wirklich genau zu machen, müssen wir hinzufügen, daß der Luftdruck eine Atmosphäre betragen soll und daß das mit Eis in Gleichgewicht stehende Wasser mit Luft gesättigt sei. Der Schwede ELVIUS empfahl 1710 zum ersten Mal, diesen beiden Fixpunkten die Werte 0° und 100° beizugeben. Diese definieren die 100° -Skala, die man nach einem schwedischen Astronomen, der ein ähnliches System benützte, offiziell die CELSIUS-Einteilung nennt.

8. Die Temperatur als mechanische Eigenschaft

Die subjektiven Signale »warm« oder »kalt« unseres Wärmesinnes sind für die Definition einer empirischen Temperatur sicher nicht geeignet. Aus Erfahrung wissen wir, daß bestimmte Eigenschaften von Systemen von einer Zustandsgröße abhängen, die wir »Temperatur« nennen. Wir bringen zwei zunächst isolierte Systeme durch eine bestimmte, für Materie undurchlässige Wand in Kontakt. Wenn diese Wand Zustandsänderungen, etwa Volumenänderungen, in den bei-

den Systemen erlaubt, nennen wir sie *diathermisch* (thermisch leitend). Finden nach einiger Zeit keine Zustandsänderungen in den Systemen mehr statt, dann ist ein Zustand erreicht, den wir als *thermisches Gleichgewicht* bezeichnen.

Ob ein System im inneren oder ob zwei Systeme untereinander im thermischen Gleichgewicht sind, läßt sich somit experimentell feststellen. Aus Messungen dieser Art kann ein wichtiger, allgemeiner Satz abgeleitet werden:

Sind zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System, dann sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

(CARATHEODORY 1909, Nullter Hauptsatz der Thermodynamik)

Nun müssen wir ein *Thermometer* definieren und konstruieren. Dies sei ein – relativ zum Bezugssystem – sehr kleines, von diathermischen Wänden umgebenes System (1), dessen Zustand durch die Größen P und V definierbar sei. Mit Hilfe dieser Zustandsgrößen definieren wir nun eine weitere Zustandsgröße, die empirische Temperatur θ . Wenn wir unser Thermometer mit einem zweiten System ins thermische Gleichgewicht gebracht haben, dann ist der Gleichgewichtswert $\theta_1(P_1, V_1)$ ein Maß für die Temperatur dieses zweiten Körpers:

$$\theta_2 := \theta_1(P_1, V_1) \quad [1.13]$$

Es ist zu beachten, daß die auf diese Weise definierte und gemessene Temperatur ausschließlich durch mechanische Eigenschaften, nämlich Druck und Volumen, definiert ist. Wir haben also unsere Sinneswahrnehmungen der Hitze und Kälte verlassen und uns auf das Konzept der Temperatur als einer mechanischen Größe zurückgezogen.

Ein einfaches Beispiel für [1.13] ist ein Flüssigkeitsthermometer, in welchem P_1 konstant gehalten wird und das Volumen V_1 als Maß für die Temperatur dient. Alternativ können auch elektrische, magnetische oder optische Eigenschaften zur Festlegung der Temperaturskala verwendet werden, da man in jedem Falle die Eigenschaft θ_1 eines Körpers ausdrücken kann als eine Funktion seines Zustandes, festgelegt durch die Wahl von P_1 und V_1 .

9. »Springfeder der Luft«, das BOYLESche Gesetz

Das Quecksilberbarometer wurde 1643 von EVANGELISTA TORRICELLI erfunden, einem Mathematiker, der mit GALILEO GALILEI in Florenz studierte. Die Höhe der Quecksilbersäule unter dem Druck der Atmosphäre kann sich von Tag zu Tag um mehrere Zentimeter ändern. Man hat jedoch einen Standardatmosphärendruck definiert, der einer Höhe der Quecksilbersäule von 0,7600 m bei 0°C, in Seehöhe und unter einer geographischen Breite von 45° entspricht. Im internationalen Maßsystem (SI) ist dies ein Druck von $101\,325 \text{ N m}^{-2}$ (Pa). Bei Arbeiten auf dem Hochdruckgebiet wird meist das Kilobar benützt; es ist $1 \text{ kb} = 10^8 \text{ N m}^{-2}$.

ROBERT BOYLE und seine Zeitgenossen bezeichneten den Gasdruck oft als »spring

of the air«. Sie wußten, daß sich ein bestimmtes abgeschlossenes Gasvolumen mechanisch wie eine elastische Feder verhält. Komprimiert man ein beliebiges Gas in einem Zylinder mit einem Stempel, dann springt der Stempel zurück, sobald man die Kraft entfernt. BOYLE versuchte, die Elastizität der Luft durch die zu seiner Zeit populäre Korpuskulartheorie zu erklären. *Man stelle sich, sagte er, die Luft als einen Haufen kleiner Körperchen vor, von denen eines über dem anderen liegt, wie etwa bei einem Wollehaufen. Dieser besteht ja aus vielen dünnen und biegsamen Haaren, von denen jedes, wie eine kleine Springfeder, die Neigung hat, sich auszudehnen.* BOYLE vermutete also, daß sich die Teilchen der Luft in unmittelbarem Kontakt befänden und daß diese bei der Kompression der Luft auch zusammengedrückt würden. Dieser Schluß ist bekanntlich falsch.

1660 beschrieb BOYLE in seinem Buch »New Experiments, Physico-Mechanical, Touching the Spring of the Air, and its Effects« die Beobachtungen mit einer neuen Vakuumpumpe, die er konstruiert hatte. Er beobachtete, daß die Quecksilbersäule eines TORRICELLISchen Barometers fiel, wenn er die Luft, die das Barometer umgab, herauspumpte. Dieses Experiment schien ihm schlüssig zu beweisen, daß die Quecksilbersäule durch den Luftdruck gehalten wurde. Dennoch erschienen gleich darauf zwei Angriffe auf die BOYLESche Arbeit, der eine von THOMAS HOBBS, dem berühmten politischen Philosophen und Autor des »Leviathan«, der andere durch einen verschworenen Anhänger des Aristoteles, FRANCISCUS LINUS. HOBBS begründete seine Kritik mit der »philosophischen Unmöglichkeit eines Vakuums«. (*»Ein Vakuum ist nichts, und ein Nichts kann nicht existieren.«*)

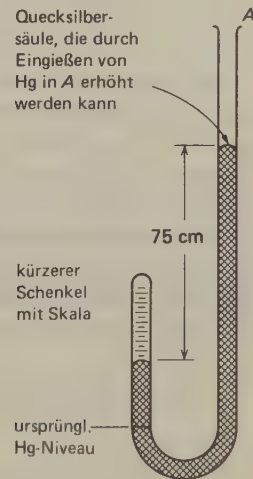


Abb. 1.4 Das Boylesche U-Rohr. Es wird gezeigt, daß sich das Volumen eines Gases auf die Hälfte verringert, wenn der Druck auf das Doppelte erhöht wird.

LINUS machte geltend, daß die Quecksilbersäule gewissermaßen durch einen unsichtbaren Faden hochgehalten würde, der seinerseits am oberen Ende der Röhre befestigt sei. Diese Theorie scheine recht vernünftig, sagte er, da jedermann leicht den Zug des Fadens fühlen könne, wenn er das obere Ende des Barometerrohres mit seinem Finger verschließe.

Als Antwort auf diese Einwendungen beschrieb BOYLE in einem Anhang der zweiten Ausgabe seines Buches, publiziert im Jahre 1662, ein wichtiges neues Experiment. Er benützte im wesentlichen den Apparat, der in Abb. 1.4 gezeigt ist. Durch Einfüllen von Quecksilber in das offene Ende des U-Rohrs konnte der Gasdruck im geschlossenen Ende erhöht werden. BOYLE beobachtete, daß das Volumen des eingeschlossenen Gases im gleichen Maße abnahm, wie der Druck zunahm. Während dieser Experimente war die Temperatur des Gases nahezu konstant. Modern ausgedrückt, würden wir die BOYLESchen Ergebnisse daher folgendermaßen formulieren:

Das Volumen einer gegebenen Gasmenge ist umgekehrt proportional dem Gasdruck.

In mathematischen Ausdrücken heißt dies: $P \sim 1/V$ oder $P = \text{const}/V$. Wir können also schreiben:

$$PV = \text{const} \text{ (bei konstanter Temperatur)} \quad [1.14]$$

Diese Gleichung ist bekannt als das BOYLESche Gesetz. Es wird bei mäßigen Drücken von vielen Gasen recht genau befolgt.

10. Das Gesetz von GAY-LUSSAC

Die ersten eingehenden Experimente über die Änderung des Volumens eines Gases mit der Temperatur bei konstantem Druck wurden von JOSEPH GAY-LUSSAC zwischen 1802 und 1808 veröffentlicht. Dieser arbeitete mit »permanenten« Gasen wie Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff und fand für alle diese Gase die gleiche lineare Zunahme des Volumens mit der Temperatur.

Seine Ergebnisse können folgendermaßen in eine mathematische Form gebracht werden. Zunächst definieren wir eine Gastemperaturskala durch die Annahme, daß das Volumen V aller Gase linear mit der Temperatur θ ansteige. Wenn V_0 das Volumen einer Gasmenge bei 0°C ist, dann gilt:

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 \theta) \quad [1.15]$$

Den Koeffizienten α_0 nennt man die *thermische Expansivität* oder den *thermischen Ausdehnungskoeffizienten**. GAY-LUSSAC fand für α_0 einen Wert von $1/267$. Den genaueren Wert von $1/273$ fand REGNAULT 1847 mit einer verbesserten Versuchsanordnung.

* In Abschnitt 1-13 wird ein etwas verschiedener thermischer Ausdehnungskoeffizient α definiert.

Die Beziehung [1.15] nennt man das Gesetz von GAY-LUSSAC. Es gibt an, daß sich ein Gas bei konstantem Druck um $1/273$ seines Volumens bei 0°C ausdehnt, wenn es um 1°C erwärmt wird.

Sorgfältige Messungen ergaben, daß *reale Gase* die Gesetze von BOYLE und GAY-LUSSAC nicht streng erfüllen. Die Abweichungen sind am kleinsten, wenn das untersuchte Gas eine hohe Temperatur und einen niederen Druck hat. Die Abweichungen sind zudem von Gas zu Gas verschieden; so gehorcht Helium z. B. recht genau, Kohlendioxid jedoch nicht. Hier erweist es sich schon als nützlich, die Vorstellung des *idealen Gases* einzuführen; ein solches Gas folgt diesen Gesetzen exakt. Eigenschaften eines idealen Gases können wir oft durch Extrapolation der Meßergebnisse an realen Gasen auf den Gasdruck null bestimmen.

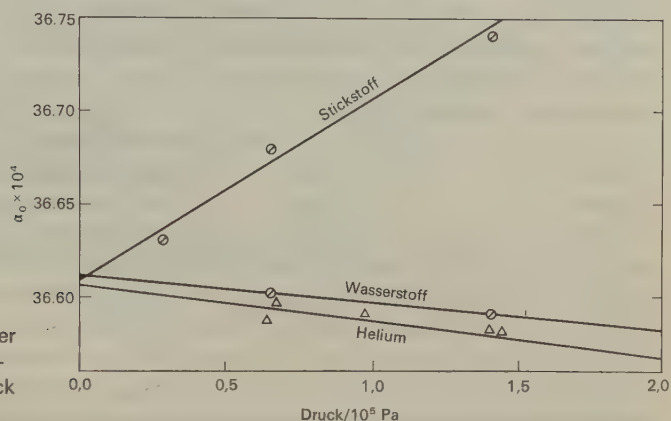


Abb. 1.5 Extrapolation der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf den Druck null

Abb. 1.5 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung von α_0 bei verschiedenen Gasen mit abnehmendem Druck. Hierbei ist zu beachten, daß die Ordinate stark gedehnt wurde; die Abweichungen überschreiten nicht einen Wert von 0,5%. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist der durch Extrapolation auf den Druck null gefundene Wert für alle diese Gase gleich. Aus den besten Messungen erhalten wir für ideale Gase:

$$\alpha_0 = 36,610 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\alpha_0} := T_0 = (273,15 \pm 0,02)^\circ\text{C}$$

Das Gesetz von GAY-LUSSAC für ein ideales Gas erhält hiermit die folgende Form:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{T_0} \right) \quad [1.16]$$

Wir können nun eine neue und sehr bequeme Skala für eine *absolute Temperatur* T definieren. Die Einheit der Temperatur auf dieser Skala nennt man ein »Kelvin«,

K. Es ist also: $T = \theta + T_0$ und

$$V = V_0 \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right), \quad V = \frac{V_0 T}{T_0} \quad [1.17]$$

Aus genauen Untersuchungen im Bereich sehr tiefer Temperaturen zwischen nahe 0 K und 20 K wurde es klar, daß die Festlegung einer Temperaturskala durch zwei Fixpunkte schwere Nachteile mit sich bringt. Trotz großer Anstrengungen erwies es sich nämlich als unmöglich, den Schmelzpunkt des Eises genauer als innerhalb einer Fehlergrenze von einigen hundertstel Grad zu bestimmen; die gefundenen Werte liegen zwischen 273,13 K und 273,17 K.

Die 10. Konferenz des internationalen Komitees über Gewichte und Maße in Paris entschied daher 1954, eine Temperaturskala mit nur einem Fixpunkt und mit willkürlicher Wahl einer universellen Konstante für die Temperatur bei diesem Punkt zu definieren. Dieser Punkt wurde gewählt als der *Tripelpunkt des Wassers*; dies ist die Temperatur, bei der flüssiges Wasser, Eis und Wasserdampf in einem Gleichgewicht stehen (Abb. 6.12, S. 267). Die Konferenz wählte eine Temperatur von 273,16 K für diesen Punkt. Die Schmelztemperatur des Wassers ergab sich hieraus zu 273,15 K. Der Vorteil dieser Definition liegt darin, daß sie die große Unsicherheit über die Messungen bei tiefen Temperaturen beseitigte. Nehmen wir einmal an, eine bestimmte Untersuchung würde bei 5,13 K durchgeführt. Je nach dem in verschiedenen Laboratorien bevorzugten Wert für den Schmelzpunkt des Wassers würde diese Temperatur nach dem alten System irgendwo zwischen 5,13 K und 5,17 K liegen, also eine Unsicherheit von fast 1% mit sich bringen. Nach dem neuen System wäre der mitgeteilte Wert unwiderruflich und eindeutig, da er sich auf den festgelegten Fixpunkt bezieht. Selbstverständlich ist nach dem neuen System die Siedetemperatur des Wassers nicht mehr eine durch Konvention festgelegte Temperatur, sondern lediglich ein anderer experimenteller Wert, den man mit der maximal möglichen Genauigkeit bestimmen muß.

11. Definition des Mols

In Übereinstimmung mit den Empfehlungen der »International Union of Pure and Applied Chemistry« (*IUPAC*) betrachten wir die *Stoffmenge* n als eine der grundlegenden physikochemischen Größen. Die *SI*-Einheit der Stoffmenge ist das Mol. Dies ist die Stoffmenge eines Systems, welches ebenso viele elementare Einheiten enthält, wie es Kohlenstoffatome in 0,012 kg ^{12}C gibt. Die Art der elementaren Einheit muß dann noch angegeben werden: Atom, Molekel, Ion, Elektron, Photon oder eine bestimmte Gruppe, die aus solchen Einheiten besteht.

Beispiele:

1 mol Hg_2Cl_2 hat eine Masse von 0,47209 kg.

1 mol Hg hat eine Masse von 0,20059 kg.

1 mol $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$ hat eine Masse von 0,06446 kg.

1 mol $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$ hat eine Masse von 0,08288 kg.

1 mol e^- hat eine Masse von $5,4860 \cdot 10^{-7}$ kg.

1 mol Luft mit einem Gehalt von 78,09 mol-% N_2 , 20,95 mol-% O_2 , 0,93 mol-% Ar und 0,03 mol-% CO_2 hat eine Masse von 0,029864 kg.

12. Zustandsgleichung eines idealen Gases*

Jeweils zwei der drei Variablen P , V und T genügen, um den Zustand einer gegebenen Gasmenge anzugeben und den Zahlenwert der dritten Variablen festzulegen. In [1.14] haben wir einen Ausdruck für die Änderung von P mit V bei konstanter Temperatur T ; andererseits haben wir in [1.17] einen Ausdruck für die Änderung von V mit T bei einem konstanten Druck P . Es ist für eine gegebene Menge:

$$PV = \text{const} \text{ (bei konstantem } T \text{) und}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const} \text{ (bei konstantem } P \text{)}.$$

Wir können diese beiden Beziehungen leicht zu einer neuen kombinieren:

$$\frac{PV}{T} = \text{const} \quad [1.18]$$

Es ist augenscheinlich, daß dieser Ausdruck die beiden anderen Beziehungen als besondere Fälle enthält.

Das nächste Problem ist die Bestimmung der Konstanten in [1.18]. Die Gleichung besagt, daß das Produkt PV , dividiert durch T , für einen beliebigen Zustand einer Gasmenge stets denselben Wert hat. Wenn wir also die Zahlenwerte für die drei Variablen für einen bestimmten Zustand des Gases kennen, dann können wir den Wert für die Konstante berechnen. Als Bezugszustand wählen wir den eines idealen Gases bei einem Druck von $1,01325 \cdot 10^5$ Pa und einer Temperatur von 273,15 K. Unter diesen Bedingungen beträgt das Volumen eines Mols $0,022414 \text{ m}^3$. Nach dem AVOGADROSCHEN Prinzip (S. 133) haben alle idealen Gase dieses Molvolumen. Für eine Gasmenge von n Molen können wir zur Bestimmung der Konstanten in [1.18] schreiben:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{(1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa})(n)(0,022414 \text{ m}^3)}{273,15 \text{ K}} := nR = 8,3145 n \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

* Das Wort »Gas« ist eine Erfindung des Chemikers VAN HELMONT von Brüssel – abgeleitet von $\chi\alpha\sigma\sigma$, Durch-einander, Unordnung.

Die Konstante R nennt man die *Universelle Gaskonstante*; sie bezieht sich auf ein Mol. Meist wird [1.18] in der folgenden Form geschrieben:

$$PV = nRT \tag{1.19}$$

[1.19] nennt man die *Zustandsgleichung idealer Gase*; sie ist eine der nützlichsten Beziehungen in der physikalischen Chemie und enthält die drei Gasgesetze von BOYLE, GAY-LUSSAC und AVOGADRO. PV hat die Dimension einer Energie. Tab. 1.1 zeigt Werte von R in verschiedenen Einheiten.

Einheiten	R
$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (SI)	8,3145
$\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	1,98717
$\text{m}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$8,2057 \cdot 10^{-5}$
$\text{cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	82,057
$\text{l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	0,0820575

Tab. 1.1 Werte der universellen Gaskonstante R in verschiedenen Einheiten.

[1.19] erlaubt uns die Berechnung der Molmasse M eines Gases aus Messungen seiner Dichte. Die Masse m eines Gases lässt sich durch Wägen eines gasgefüllten Kolbens mit dem Volumen V bestimmen. Die Dichte ist dann $\varrho = m/V$; für die Anzahl der Mole gilt $n = m/M$. Aus [1.19] ergibt sich daher:

$$M = RT\varrho/P$$

13. Zustandsgleichung und PVT -Beziehungen

Wenn wir P und V als unabhängige Variable wählen, ist die Temperatur einer vorgegebenen Menge n einer reinen Substanz irgendeine Funktion von P und V . Setzt man $V_m = V/n$, dann ist:

$$T = f(P, V_m) \tag{1.20}$$

Diese Gleichung definiert für irgendeinen festgelegten Wert von T eine *Isotherme* der betrachteten Substanz. Der Zustand einer Substanz, die sich im thermischen Gleichgewicht befindet, kann durch die Angabe zweier der drei Variablen P , V und T festgelegt werden. Den Wert für die dritte Größe findet man dann durch Lösung von [1.20]. Diese Gleichung ist eine allgemeine Form der *Zustandsgleichung*. Wenn man keine bestimmte Variable hervorheben möchte, dann lässt sie sich in der folgenden Form schreiben:

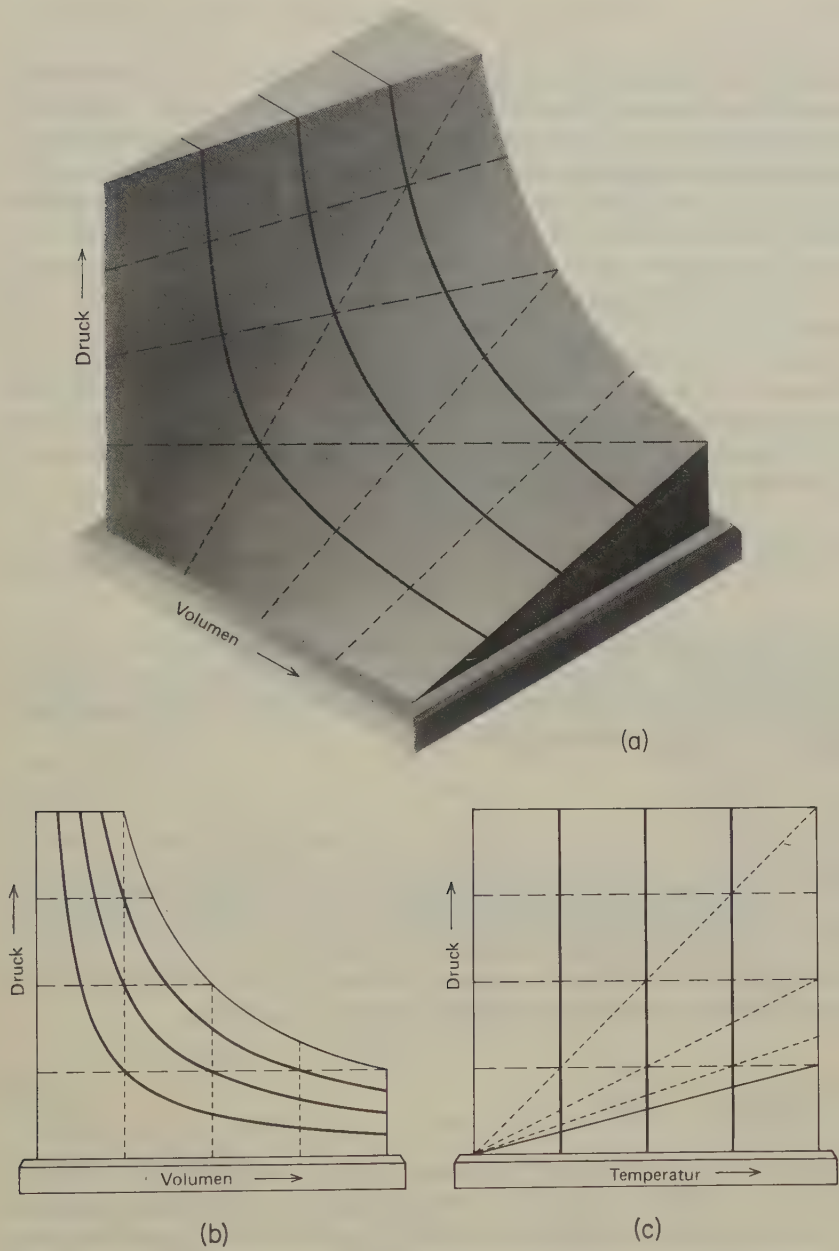


Abb. 1.6 Graphische Darstellung des Verhaltens eines idealen Gases.
(a) *PVT*-Oberfläche. Die durchgezogenen Linien sind Isothermen, die langgestrichelten Isobaren, die kurzgestrichelten Isochoren. (b) Projektion der *PVT*-Oberfläche auf eine *PV*-Ebene: Isothermen. (c) Projektion der *PVT*-Oberfläche auf die *PT*-Ebene: Isochoren.
Nach F.W. Sears, *An Introduction to Thermodynamics*, Addison-Wesley, Cambridge, Mass. 1950.

$$g(P, V_m, T) = 0; \quad \text{z. B.} \quad (PV - nRT) = 0$$

Der Zustand eines Gases im Gleichgewicht kann geometrisch durch einen Punkt auf einer dreidimensionalen Oberfläche repräsentiert werden; diese Oberfläche wird durch die Variablen P , V und T beschrieben. Abb. 1.6a zeigt solch eine PVT -Oberfläche für ein ideales Gas, Abb. 1.6b die Projektion der Isothermen, die Punkte konstanter Temperatur verbinden, auf die PV -Ebene. Die Projektion der Linien konstanten Volumens auf die PT -Ebene nennt man *Isochoren* oder *isometrische Linien* (Abb. 1.6c). Diese würden bei einem nichtidealen Gas natürlich keine geraden Linien darstellen. Die Linien konstanten Druckes nennt man *Isobaren*.

Die Steigung $(\partial V / \partial T)_P$ einer Isobaren ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit des Volumens einer Gasmasse bei dem gewählten konstanten Druck. Dieser Ausdruck ist ein partielles Differential, da V eine Funktion der zwei Variablen T und P ist. Die Änderung von V mit T in Bruchteilen des vorgegebenen Volumens nennt man den *thermischen Ausdehnungskoeffizienten* α :

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad [1.21]$$

α hat die Dimension einer reziproken Temperatur; die Einheit ist K^{-1} .

In ähnlicher Weise gibt die Steigung einer Isothermen die Änderung des Volumens mit dem Druck bei konstanter Temperatur wieder. Die *Kompressibilität* β einer Substanz ist folgendermaßen definiert:

$$\beta := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad [1.22]$$

Das negative Vorzeichen ergibt sich aus der Tatsache, daß sich bei zunehmendem Druck das Volumen verringert; der Ausdruck $(\partial V / \partial P)_T$ wird also negativ. Die Größe β hat die Dimension eines reziproken Druckes.

Da das Volumen eine Funktion sowohl von T als auch von P ist, können wir eine differentielle Änderung des Volumens folgendermaßen schreiben:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad [1.23]$$

Diese Gleichung wird durch Abb. 1.7 erläutert, die einen Ausschnitt aus der PVT -Fläche mit V als vertikaler Achse zeigt. Der Ausschnitt $abcd$ stellt ein unendlich kleines Flächenelement dar, das durch Ebenen parallel zur VT - und VP -Ebene aus der Gesamtfläche herausgeschnitten wird. Wir wollen nun annehmen, daß wir mit einem Gaszustand beginnen, der durch den Punkt a gekennzeichnet ist, also von den Zustandsvariablen V_a , P_a und T_a bestimmt wird. Weiterhin wollen wir sowohl P als auch T um infinitesimale Beträge ändern, nach $P + dP$ und $T + dT$. Der neue Zustand des Systems wird durch den Punkt c dargestellt. Die

Änderung von V beträgt dann:

$$dV = V_c - V_a = (V_b - V_a) + (V_c - V_b)$$

Der Ausdruck $V_b - V_a$ bedeutet die Änderung von V , wenn P konstant gehalten wird und sich nur die Temperatur ändert. Die Steigung der Kurve ab beträgt daher

$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ (P = \text{const})}} \frac{V_b - V_a}{T_b - T_a} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Die infinitesimale Änderung $V_b - V_a$ ist dann $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$. In derselben Weise kann man sehen, daß $V_c - V_b = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$ ist.

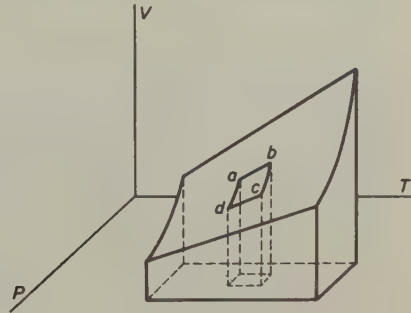


Abb. 1.7 Erläuterung der partiellen

Ableitungen $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ am Beispiel der Oberfläche $V(P, T)$.

Hieraus ergibt sich die gesamte Änderung von V als die Summe dieser beiden Teiländerungen, wie in [1.23] gezeigt ist. Wie aus Abb. 1.7 ersichtlich ist, macht es keinen Unterschied, welche Teiländerung zuerst betrachtet wird.

Mit [1.23] können wir eine interessante Beziehung zwischen den partiellen Differentialkoeffizienten herleiten. Es ist:

$$dP = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} dV - \frac{(\partial V / \partial T)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} dT$$

Durch eine Analogiebetrachtung erhält man aus [1.23] auch die folgende allgemeine Beziehung:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT$$

Die Koeffizienten von dT müssen gleich sein; es gilt daher:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad [1.24]$$

Die Änderung von P mit T für eine beliebige Substanz können wir daher leicht berechnen, wenn wir die Werte für α und β kennen. Ein recht üblicher Laboratoriumsunfall, nämlich das Bersten eines Quecksilberthermometers durch Überhitzen, liefert ein interessantes Beispiel. Nehmen wir an, bei 50°C würde die Quecksilbersäule anstoßen. Welcher Druck würde sich im Thermometer entwickeln, wenn wir es auf 52°C weiter erhitzen? Für Quecksilber ist $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\beta = 3,85 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$. Es ist also $(\partial P / \partial T)_v = \alpha / \beta = 46,8 \text{ bar K}^{-1}$. Für $\Delta T = 2 \text{ K}$ ist $P = 93,5 \text{ bar}$. Dieses Ergebnis spiegelt die Tatsache wider, daß Flüssigkeiten sehr wenig kompressibel sind; beim Versuch einer Kompression entstehen also rasch hohe Drücke. Dadurch wird verständlich, daß auch eine geringfügige Überhitzung eines Thermometers gewöhnlich zu dessen Zerstörung führt.

14. Das PVT -Verhalten realer Gase

Das PVT -Verhalten von Stoffen in allen Aggregatzuständen (Gase, Flüssigkeiten und Festkörper) ließe sich am besten in Form von Zustandsgleichungen der allgemeinen Form [1.20] beschreiben. Ein beträchtlicher Fortschritt in der Entwicklung dieser Zustandsgleichungen hat sich bis jetzt jedoch nur für Gase ergeben. Diese Beziehungen erhält man nicht nur durch die Korrelation empirischer PVT -Werte, sondern auch aus theoretischen Betrachtungen der Atom- und Molekelstruktur. Diese Theorien sind für Gase am weitesten fortgeschritten; neuere Entwicklungen in der Theorie der Flüssigkeiten und Festkörper versprechen jedoch, daß in Zukunft geeignete Gleichungen auch für Stoffe im flüssigen oder festen Zustand zur Verfügung stehen werden.

Die Gleichung für ideale Gase, $PV = nRT$, beschreibt das PVT -Verhalten realer Gase nur näherungsweise. Ein gebräuchlicher Weg, die Abweichung von der Idealität zu zeigen, ist eine Modifizierung der Gasgleichung in folgender Weise:

$$PV = znRT \quad [1.25]$$

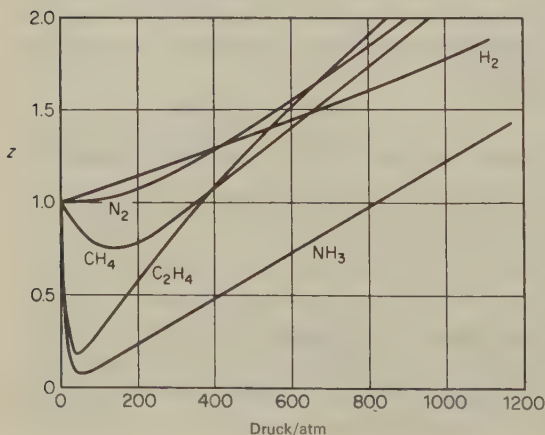


Abb. 1.8 Kompressibilitätsfaktor $z = PV/nRT$.

Den Faktor z nennt man *Kompressibilitätsfaktor*. Er berechnet sich zu PV/nRT . Für ein ideales Gas ist $z = 1$; bei jeder Abweichung von der Idealität ist $z \neq 1$. Das Ausmaß dieser Abweichungen von der Idealität hängt von der Temperatur und vom Druck ab; z ist also eine Funktion von T und P . Abb. 1.8 zeigt die Druckabhängigkeit des Kompressibilitätsfaktors für eine Anzahl von Gasen; die Werte wurden aus den Volumina der Substanzen bei verschiedenen Drücken bestimmt. ($T \approx 280$ K. Die Werte für NH_3 und C_2H_4 bei höheren Drücken gelten für die flüssigen Stoffe; vgl. Tab. 1.2.)

15. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände

Eine Flüssigkeit stehe mit ihrem Dampf im Gleichgewicht. Den Gleichgewichtsdruck nennen wir den *Dampfdruck der Flüssigkeit* bei der jeweiligen Temperatur. Die Flüssigkeit ist dichter als der Dampf; wenn wir sie zusammen mit der Dampfphase in einem durchsichtigen Röhrchen eingeschlossen haben, dann können wir einen Meniskus zwischen den beiden Phasen sehen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dichte der Flüssigkeit ab, während die Dichte der Dampfphase zunimmt; gleichzeitig nimmt natürlich auch der Dampfdruck zu. Endlich erreichen wir eine Temperatur, bei der die beiden Dichten gleich werden und der Meniskus zwischen den beiden Phasen verschwindet: Flüssigkeit und Gas sind identisch geworden. Die Temperatur, bei der der Meniskus verschwindet, nennen wir die *kritische Temperatur* T_c der Substanz. Den Dampfdruck bei der Temperatur T_c nennen wir den *kritischen Druck* P_c . Das Volumen, das ein Mol einer Substanz unter kritischen Bedingungen einnimmt, also z. B. kurz vor dem Verschwinden der Phasengrenzfläche, nennt man das *kritische Volumen* V_c . Tab. 1.2 zeigt die kritischen Konstanten für eine Anzahl von Substanzen. Das Verhältnis beliebiger PVT -Meßdaten zu den kritischen Werten nennt man

Formel	$\frac{T_c}{\text{K}}$	$\frac{P_c}{\text{atm}}$	$\frac{P_c}{10^5 \text{ Pa}}$	$\frac{V_c}{10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{P_c V_c}{R T_c}$	$\frac{a}{10^{-2} \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}}$	$\frac{b}{10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$
He	5,3	2,26	2,29	61,6	0,320	0,345	23,7
H ₂	33,3	12,8	13,0	69,7	0,326	2,47	26,6
N ₂	126,1	33,5	33,9	90,0	0,291	14,1	39,1
CO	134,0	34,6	35,1	90,0	0,283	15,1	39,9
O ₂	154,3	49,7	50,4	74,4	0,292	13,8	31,8
C ₂ H ₄	282,9	50,9	51,6	127,5	0,280	45,3	57,1
CO ₂	304,2	72,8	73,8	94,2	0,275	36,4	42,7
NH ₃	405,6	112,2	113,7	72,0	0,243	42,2	37,1
H ₂ O	647,2	217,7	220,6	55,44	0,228	55,3	30,5
Hg	1735,0	1036,0	1049,6	40,1	0,292	82,0	17,0

Tab. 1.2 Kritische Daten und VAN-DER-WAALS-Konstanten (S. 27 ff.).

die »reduzierten« Werte: reduzierter Druck, reduziertes Volumen und reduzierte Temperatur. Die Definitionsgleichungen sind:

$$P_r := \frac{P}{P_c}; \quad V_r := \frac{V}{V_c}; \quad T_r := \frac{T}{T_c} \quad [1.26]$$

Die Verwendung dieser reduzierten Größen bietet beträchtliche Vorteile. VAN DER WAALS zeigte 1881, daß alle Gase in recht guter Näherung derselben Zustandsgleichung gehorchen, wenn man anstelle der üblichen Variablen P , V und T die reduzierten Größen P_r , V_r und T_r einsetzt. Es gilt also $V_r = f(P_r, T_r)$. Wenn zwei verschiedene Gase die gleichen Werte für zwei reduzierte Variable zeigen, haben sie auch annähernd die gleichen Werte für die dritte. Diese Regel nennt man nach VAN-DER-WAALS das »Gesetz der korrespondierenden Zustände«.

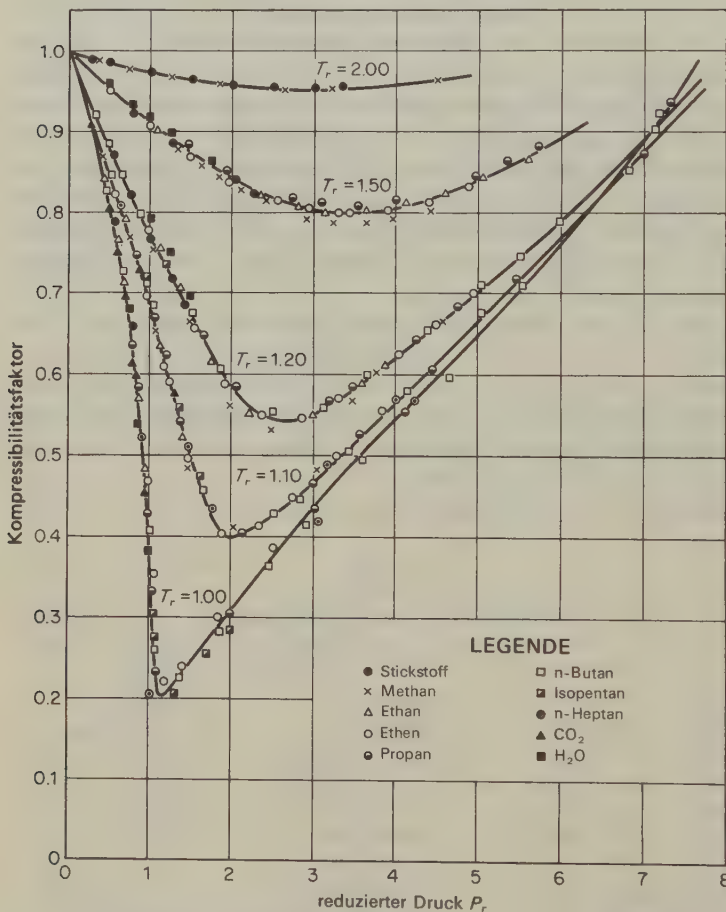


Abb. 1.9 Der Kompressibilitätsfaktor z als Funktion der reduzierten Größen. [Gouq-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 803.]

Wenn dieses »Gesetz« zuträfe, dann hätte das *kritische Verhältnis* $P_c V_c / RT_c$ für alle Gase denselben Wert. Aus Tab. 1.2 können wir entnehmen, daß dieses Verhältnis für die üblichen Gase in Wirklichkeit einen Wert zwischen 0,2 und 0,33 besitzt.

Für die Untersuchung von Gasen bei hohen Drücken wurden Kurvenscharen für die Änderung des Kompressibilitätsfaktors z [1.25] mit P und T bestimmt. Es zeigte sich, daß z eine universelle Funktion von P_r und T_r ist:

$$z = f(P_r, T_r) \quad [1.27]$$

Abb. 1.9 erläutert diese Regel für eine Anzahl verschiedener Gase, wobei $z = PV/nRT$ für verschiedene reduzierte Temperaturen gegen den reduzierten Druck abgetragen ist. Die Werte für die verschiedenen Gase liegen jeweils innerhalb von etwa 1% auf einer Isothermen, selbst bei Drücken, die das Mehrfache des kritischen Druckes betragen.

Das Gesetz der korrespondierenden Zustände bedeutet eine beträchtliche Vereinfachung der Behandlung nichtidealer Gase. Das – bei Formulierung in reduzierten Größen – gleichartige Verhalten von Gasen sollte jedoch nicht die Tatsache verdunkeln, daß die für die jeweilige Natur der Molekeln charakteristischen kritischen Daten implizit schon in den reduzierten Größen stecken. Eine solche »ideale« Verallgemeinerung wie $PV = nRT$ ist natürlich nicht mehr möglich, wenn man das Verhalten der Gase sehr genau oder über einen weiten Bereich der Drücke und Temperaturen studiert.

16. Zustandsgleichungen für reale Gase

Wenn man die Zustandsgleichung mit reduzierten Größen schreibt, also etwa $f(P_r, V_r) = T_r$, dann enthält sie offenbar mindestens zwei unabhängige Konstanten, die für das jeweilige Gas charakteristisch sind, z.B. P_c und V_c . Viele halbempirische Zustandsgleichungen können die PVT -Werte genauer angeben, als dies die ideale Gasgleichung tut. Einige der besten unter diesen enthalten noch zwei zusätzliche Konstanten. Dies sind z.B. die

$$\text{VAN-DER-WAALSSche Gleichung: } \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad [1.28]$$

$$\text{und die Gleichung von BERTHELOT: } \left(P + \frac{n^2 A}{TV^2} \right) (V - nB) = nRT \quad [1.29]$$

Die VAN-DER-WAALSSche Gleichung (Ableitung s. 4–11) repräsentiert recht gut die PVT -Werte von Gasen im Bereich mäßiger Abweichungen von der Idealität. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung der Werte für das Produkt PV in Joule für ein Mol CO_2 bei 313 K; es sind dabei für verschiedene Drücke jeweils die beobachteten und berechneten Werte gegenübergestellt. Die Größe $V_m = V/n$ bedeutet dabei das Molvolumen.

$P/10^{-5} \text{ Pa}$	1,013	10,13	50,66	101,3	202,7	506,6	1114,6
PV_m , beob./kJ	2,591	2,482	1,925	0,702	1,064	2,229	4,053
PV_m , ber./kJ	2,594	2,504	2,001	0,901	1,429	3,009	5,492

Die Konstanten a und b wurden empirisch durch Anpassung der Gleichung an die experimentellen PVT -Werte oder aus den kritischen Konstanten ermittelt. Einige Werte für die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten a und b finden sich auch in Tab. 1.2. Die BERTHELOtsche Gleichung ist für Drücke, die 1 atm nicht wesentlich übersteigen, besser geeignet als die von VAN DER WAALS und wird daher in diesem Bereich bevorzugt.

17. Der kritische Bereich

Das Verhalten eines Gases in der Umgebung seines kritischen Bereiches wurde zuerst von THOMAS ANDREWS 1869 in einer klassischen Reihe von Messungen an Kohlendioxid studiert. Neuere Ergebnisse stammen von A. MICHELS; die von ihm bestimmten PV -Isothermen im Bereich der kritischen Temperatur von $31,01^\circ\text{C}$ sind in Abb. 1.10 gezeigt.

Wir betrachten zunächst die Isotherme bei $30,4^\circ\text{C}$, also unterhalb von T_c . Beim Komprimieren des Dampfes folgt die PV -Kurve zunächst der Linie AB . Am Punkt B scheidet sich flüssige Phase aus; im Rohr bildet sich ein Meniskus. Weitere Volumenverringern ist ohne Drucksteigerung möglich, bis der Punkt C erreicht ist; hier hat sich die gesamte Dampfphase als Flüssigkeit niedergeschlagen. Die Kurve CD ist die Isotherme des flüssigen Kohlendioxids; ihre Steilheit zeigt die geringe Kompressibilität der Flüssigkeit an.

Bestimmt man nun die Isothermen bei zunehmend höheren Temperaturen, dann rücken die Punkte der Diskontinuität B und C allmählich aufeinander zu, bis sie bei $31,01^\circ\text{C}$ zusammenfallen und keine Bildung einer zweiten Phase mehr zu beobachten ist (Isotherme bei der kritischen Temperatur des Kohlendioxids). Auch die Isothermen oberhalb dieser Temperatur deuten keine Bildung einer zweiten Phase mehr an, wie hoch der angewandte Druck auch sein möge. Oberhalb der kritischen Temperatur herrscht *Kontinuität der Zustände*. Dies kann demonstriert werden, indem man zunächst der Isochore von E nach F , dann der Isothermen von F nach G und zum Schluß wiederum einer Isochoren von G nach H folgt. Der Dampf wird zunächst beim Punkt E bei einer Temperatur unterhalb von T_c bei konstantem Volumen bis F erwärmt, also über die kritische Temperatur. Er wird anschließend entlang der Isothermen FG komprimiert und endlich wieder bei konstantem Volumen entlang GH abgekühlt. Am Punkt H , unterhalb von T_c , existiert das Kohlendioxid als eine Flüssigkeit, obwohl an keinem Punkt entlang dieses Weges zwei Phasen, also Flüssigkeit und Dampf, nebeneinander existieren. Man muß daraus schließen, daß die Umwandlung vom Dampf in die Flüssigkeit allmählich und kontinuierlich geschieht.

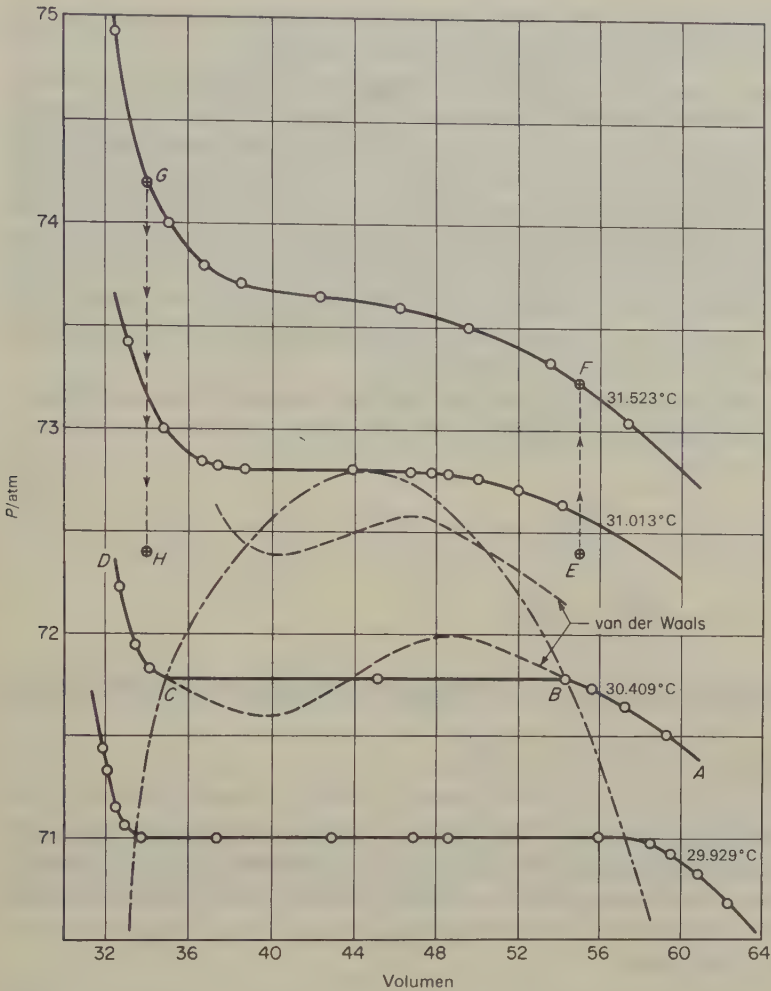


Abb. 1.10 Isothermen des CO_2 im kritischen Bereich. [Michels, Blaisse und Michels, Proc. Roy. Soc. A 160 (1937) 367.]
1 atm \cong 1,013 bar

18. Die VAN-DER-WAALSSche Gleichung und die Verflüssigung von Gasen

Wenden wir die VAN-DER-WAALSSche Gleichung auf Gase in Zuständen an, die stark von der Idealität abweichen, erhalten wir immer noch ein interessantes qualitatives Bild. Ein typisches Beispiel zeigt die Abb. 1.10, in der die VAN-DER-

WAALSSchen Isothermen (gestrichelte Linien) mit den experimentellen Isothermen für Kohlendioxid im kritischen Bereich verglichen werden.

Erwartungsgemäß kann die Gleichung die Diskontinuität während der Verflüssigung nicht beschreiben. Statt der experimentell bestimmten geraden Linie zeigen die VAN-DER-WAALSSchen Kurven ein Maximum und ein Minimum innerhalb des Bereiches der zwei koexistenten Phasen, die sich bei Annäherung der Temperatur an den kritischen Wert einander nähern. Beim kritischen Punkt selbst sind sie identisch geworden und bilden nun einen Sattelpunkt in der PV -Kurve. Die mathematische Bedingung für ein *Maximum* ist, daß $(\partial P/\partial V)_T = 0$ und $(\partial^2 P/\partial V^2)_T < 0$ sind; für ein Minimum wird verlangt, daß $(\partial P/\partial V)_T = 0$ und $(\partial^2 P/\partial V^2)_T > 0$ sind. An einem *Sattelpunkt* verschwinden sowohl die erste als auch die zweite Ableitung, es ist dann $(\partial P/\partial V)_T = 0 = (\partial^2 P/\partial V^2)_T$.

Nach der VAN-DER-WAALSSchen Gleichung müssen also beim kritischen Punkt für ein Mol eines Gases die folgenden drei Gleichungen erfüllt sein ($T = T_c$, $V = V_c$, $P = P_c$, $n = 1$):

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3};$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}$$

Bei der Auflösung dieser Gleichungen für die kinetischen Konstanten erhalten wir:

$$T_c = \frac{8a}{27bR}; \quad V_c = 3b; \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad [1.30]$$

Aus diesen Gleichungen können die Werte für die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten und für R berechnet werden. Wir wollen jedoch lieber R als universelle Konstante betrachten und deshalb a und b so wählen, daß die Gleichungen am besten erfüllt sind. Dann erhalten wir aus dem Gleichungssystem [1.30] die folgende, für alle Gase gültige Beziehung:

$$\frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{3}{8} R$$

Wenn wir die Ausdrücke für die reduzierten Zustandsvariablen P_r , V_r und T_r [1.26] in das Gleichungssystem [1.30] einsetzen, dann erhalten wir:

$$P = \frac{a}{27b^2} P_r; \quad V = 3bV_r; \quad T = \frac{8a}{27bR} T_r$$

Die VAN-DER-WAALSSche Gleichung erhält dann die folgende einfache Form:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad [1.31]$$

Diese Gleichung drückt das *Theorem der übereinstimmenden Zustände* aus: Alle Stoffe haben, wenn man ihren Zustand in den reduzierten Größen P_r , V_r und T_r ausdrückt, eine gemeinsame Zustandsgleichung [1.31].

Dieses Theorem gilt, wie experimentelle Untersuchungen zeigten, nur für Stoffe mit ähnlichem molekularem Bau.

Eine reduzierte Zustandsgleichung ähnlich [1.31] kann man auch aus jeder anderen Zustandsgleichung erhalten, sofern diese nicht mehr als drei willkürliche Konstanten enthält (also z. B. wieder a , b und R), vorausgesetzt, daß die Gleichung eine algebraische Form hat, die einen Wendepunkt ermöglicht. Die BERTHELOTSche Gleichung wird oft in der folgenden Form verwendet; sie ist bei Drücken im Bereich von einer Atmosphäre anwendbar:

$$P_r V_r = nR' T_r \left[1 + \frac{9}{128} \frac{P_r}{T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r^2} \right) \right] \quad [1.32]$$

Hierin ist

$$R' = R \frac{T_c}{P_c V_c}$$

19. Andere Zustandsgleichungen

Um das Verhalten von Gasen bei hohen Drücken oder in der Nähe ihrer Kondensationstemperaturen mit größerer Genauigkeit wiederzugeben, muß man mathematische Ausdrücke mit mehr als zwei anpassungsfähigen Parametern benützen. Typisch für solche Ausdrücke ist eine *Virialgleichung* ähnlich der, die 1901 von KAMERLINGH-ONNES aufgestellt wurde:

$$PV_m = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad [1.33]$$

Hierin sind A , B , C usw. Funktionen der Temperatur; man nennt sie den 1., 2., 3. usw. *Virialkoeffizienten*. Wenn V_m das Molvolumen ist, dann muß $A = RT$ sein. Abb. 1.11 zeigt den zweiten Virialkoeffizienten B verschiedener Gase in Abhängigkeit von der Temperatur.

Diese Größe B ist sehr wichtig bei statistisch-thermodynamischen Berechnungen an imperfekten Gasen.

Die Virialgleichung kann um so viele Glieder verlängert werden, als nötig ist, um die experimentell bestimmten PVT -Daten mit jeder gewünschten Genauigkeit wiederzugeben. Sie könnte auch auf Gasmischungen ausgedehnt werden und gibt in solchen Fällen wichtige Daten über die Effekte der intermolekularen Kräfte zwischen gleichen und verschiedenen Molekeln. In einer beispielhaften Untersuchung dieser Art* wurden fundamentale Gaseigenschaften am Beispiel der PVT -Beziehungen im System Methan–Tetrafluormethan studiert (s. S. 34).

* D. R. DOULIN, R. H. HARRISON, R. T. MOORE, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 3477.

Eine der besten empirischen Gleichungen ist die von BEATTIE und BRIDGEMAN vorgeschlagene*. Sie enthält außer R noch fünf weitere Konstanten und gibt die PVT -Werte über einen weiten Bereich von Drücken und Temperaturen, sogar in der Nähe des kritischen Zustandes, mit einer Genauigkeit von 0,5% an. Es wurde sogar eine Gleichung mit acht Konstanten entwickelt, die auch die Isothermen im flüssigen Bereich recht gut wiedergibt**.

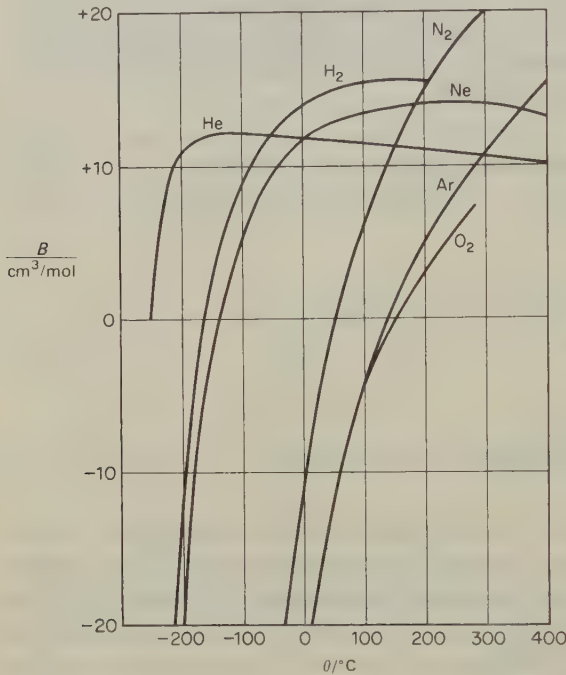


Abb. 1.11 Der zweite Virialkoeffizient B für verschiedene Gase als Funktion der Temperatur.

20. Mischungen idealer Gase

Eine Mischung enthalte $n_1, n_2 \dots n_c$ Mole der Stoffe 1, 2, ..., c . Die Gesamtmenge aller Stoffe beträgt

$$n = \sum_{j=1}^c n_j$$

Die Zusammensetzung der Mischung kann durch den Molenbruch X_j jedes

* J. A. BEATTIE und O. C. BRIDGEMAN, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 63 (1928) 229–308.

** M. BENEDICT et al., *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 747.

Stoffes

$$X_j = n_j/n = n_j/\sum n_j \quad [1.34]$$

oder durch die molaren Konzentrationen angegeben werden:

$$c_j = n_j/V \quad [1.35]$$

Die *SI*-Einheit der Konzentration ist das mol m^{-3} ; häufiger wird jedoch das mol dm^{-3} verwendet.

Wenn das betrachtete System eine Gasmischung ist, können wir den Partialdruck P_j irgendeines Stoffes in der Mischung als den Druck definieren, den dieses Gas ausüben würde, wenn es das gesamte Volumen alleine einnähme. Wenn wir die Konzentration dieses Stoffes kennen, können wir seinen Partialdruck aus den *PVT*-Daten oder der Zustandsgleichung ermitteln. Bei nichtidealen Gasen kann nicht erwartet werden, daß die Summe der Partialdrücke gleich dem Gesamtdruck der Mischung ist. Selbst wenn sich jeder Stoff in reinem Zustand ideal verhält, also der Beziehung

$$P_j = c_j RT \quad [1.36]$$

gehört, ist es dennoch möglich, daß spezifische Wechselwirkungen zwischen den ungleichen Gasen in der Mischung bestehen und $\sum P_j \neq P$ ist. Wir brauchen also eine unabhängige Definition für eine ideale Gasmischung; sie lautet:

$$P = P_1 + P_2 + \cdots + P_c = \sum P_j \quad [1.37]$$

Dies ist das *DALTONSche Gesetz der Partialdrücke*. Man nennt es ein »Gesetz«, da viele Gasmischungen ihm etwa so gut gehorchen, wie die individuellen Gase dem »Gesetz« für ideale Gase. (P sei hinreichend niedrig und T hinreichend hoch.)

Verhält sich außerdem noch jedes Gas individuell wie ein ideales Gas, dann nennen wir das System eine *ideale Mischung idealer Gase*:

$$P = RT(c_1 + c_2 + \cdots + c_c) = RT \sum c_j$$

$$P = \frac{RT}{V} \sum n_j$$

Es ist

$$P_j = \frac{RT}{V} n_j$$

Hiermit erhalten wir:

$$P_j = X_j P \quad [1.38]$$

Der Partialdruck eines jeden Gases in einer idealen Mischung idealer Gase ist also gleich seinem Molenbruch multipliziert mit dem Gesamtdruck.

21. Mischungen nichtidealer Gase

Das PVT -Verhalten einer Gasmischung bei irgendeiner vorgegebenen, konstanten Zusammensetzung kann wie bei einem einzelnen, reinen Gas bestimmt werden. Für die erhaltenen Daten kann dann eine Zustandsgleichung angegeben werden. Bei Mischungen verschiedener Zusammensetzung hängen die Parameter der Zustandsgleichung von der Zusammensetzung der Mischung ab.

Zur Darstellung der PVT -Eigenschaften von Gasmischungen eignet sich die Virialgleichung am besten, da aus der statistischen Thermodynamik theoretische Beziehungen zwischen den Koeffizienten erhalten werden können. So gilt für den zweiten Virialkoeffizienten B_m [1.33] einer binären Gasmischung

$$B_m = X_1^2 B_{11} + 2 X_1 X_2 B_{12} + X_2^2 B_{22} \quad [1.39]$$

Hierin sind X_1 und X_2 die Molenbrüche der Komponenten 1 und 2. Der Koeffizient B_{12} berücksichtigt den Beitrag spezifischer Wechselwirkungen zwischen ungleichen Gasen zum zweiten Virialkoeffizienten. – Tab. 1.3 zeigt die von DOULIN et al. bestimmten zweiten Virialkoeffizienten für eine äquimolare Mischung von CH_4 und CF_4 bei verschiedenen Temperaturen.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{B_1(\text{CH}_4)}{\text{cm}^3/\text{mol}}$	$\frac{B_2(\text{CF}_4)}{\text{cm}^3/\text{mol}}$	$\frac{B_{12}}{\text{cm}^3/\text{mol}}$
273,15	–53,35	–111,00	–62,07
298,15	–42,82	–88,30	–48,48
323,15	–34,23	–70,40	–37,36
348,15	–27,06	–55,70	–28,31
373,15	–21,00	–43,50	–20,43
423,14	–11,40	–24,40	–8,33
473,15	–4,16	–10,10	1,02
523,15	1,49	1,00	8,28
573,15	5,98	9,80	14,10
623,15	9,66	17,05	18,88

Tab. 1.3 Zweite Virialkoeffizienten für eine äquimolare Mischung von CH_4 und CF_4 (loc. cit. p. 31).

22. Wärme und Wärmekapazität

Die experimentellen Beobachtungen, die zum Temperaturbegriff geführt hatten, führten auch zu dem der Wärme. Lange Zeit wurde jedoch nicht klar zwischen diesen beiden Begriffen unterschieden, wobei man oft dieselbe Bezeichnung für beide verwendete, nämlich »calor«.

Das ausgezeichnete Werk von JOSEPH BLACK über die Kalorimetrie, also über die Messung von Wärmeübergängen, wurde vier Jahre nach seinem Tode (1803) veröffentlicht. In seinen »Lectures on the Elements of Chemistry« deutete er auf den Unterschied zwischen dem intensiven Faktor, der Temperatur, und dem extensiven Faktor, der Wärmemenge, hin. BLACK zeigte, daß Gleichgewicht eine Gleichheit der Temperatur voraussetzt, nicht aber, daß in verschiedenen Körpern gleiche Wärmemengen enthalten sein müßten.

Er untersuchte anschließend die Wärmekapazität verschiedener Körper. Hierunter versteht man die Wärmemenge, die zur Erhöhung der Temperatur eines beliebigen Körpers um einen bestimmten Betrag notwendig ist. Bei der Erklärung seiner Experimente nahm BLACK an, daß sich die Wärme wie ein Stoff verhält, der von einem zum anderen Körper fließen kann und dessen Gesamtmenge dabei konstant bleibt. Diese Vorstellung von Wärme als einer Substanz wurde zu jener Zeit allgemein akzeptiert. LAVOISIER führte die Wärme sogar in seiner »Tabelle der chemischen Elemente« an. Bei kalorimetrischen Experimenten verhält sich die Wärme tatsächlich wie ein gewichtsloses Fluidum; dieses Verhalten ist allerdings die Konsequenz besonderer Bedingungen. Um dies zu veranschaulichen, wollen wir einen typischen kalorimetrischen Versuch betrachten.

Wir bringen ein Stück eines Metalls der Masse m_2 und der Temperatur T_2 in einen isolierten Behälter, der Wasser mit m_1 und T_1 enthält. Dabei sollen die folgenden Bedingungen gelten:

1. Das System sei von seiner Umgebung isoliert.
2. Irgendwelche Veränderungen am Behälter, insbesondere eine Wärmeaufnahme, können vernachlässigt werden.
3. Es finden weder Zustandsänderungen noch chemische Reaktionen statt.

Unter diesen strengen Bedingungen erreicht das System schließlich eine Gleichgewichtstemperatur T , die irgendwo zwischen T_1 und T_2 liegt. Die folgende Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen den gemessenen Temperaturen, den Massen der beteiligten Körper und einer neuen spezifischen Größe her:

$$c_2 m_2 (T_2 - T) = c_1 m_1 (T - T_1) \quad [1.40]$$

Hierin bedeuten c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen von Wasser und dem verwendeten Metall. Die Produkte $c_1 m_1$ und $c_2 m_2$ nennt man die Wärmekapazitäten C_1 und C_2 der beteiligten Stoffe und Stoffmengen. Demnach bedeutet die spezifische Wärme die Wärmekapazität je Masseneinheit.

[1.40] hat die Form eines Erhaltungssatzes wie [1.12]. Unter den strengen Bedingungen dieses Experiments können wir annehmen, daß die im System enthaltene

Wärme konstant bleibt, innerhalb des Systems jedoch so lange vom wärmeren zum kälteren Körper fließt, bis die Temperaturen beider Körper gleich sind. Für die übergegangene Wärmemenge (Wärmefluß) gilt:

$$q = C_2(T_2 - T) = C_1(T - T_1) \quad [1.41]$$

Eine genauere Definition der Wärme wird uns das nächste Kapitel bringen. Die Wärmeeinheit wurde ursprünglich durch ein kalorimetrisches Experiment wie das oben beschriebene definiert.

Elektrische Messungen können jedoch mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden als kalorimetrische. Die 9. internationale Konferenz über Gewichte und Maße (1948) empfahl daher, das Joule (Volt · Coulomb) als neue Wärmeeinheit. Die *SI*-Einheit der Wärmekapazität ist das Joule je Kelvin (J K^{-1}). Da die Wärmekapazität eine Funktion der Temperatur ist, sollte sie nur als differentieller Wärmefluß dq bei einer differentiellen Temperaturänderung dT definiert werden. Dadurch erhält [1.41] die folgende Form:

$$dq = CdT \quad \text{oder} \quad C := \frac{dq}{dT} \quad [1.42]$$

23. Arbeit bei Veränderung des Volumens (Volumenarbeit)

Bei der Diskussion des Wärmeübergangs hatten wir uns auf ein isoliertes System beschränkt, das keine mechanische Wechselwirkung mit seiner Umgebung erfährt. Wenn wir diese Beschränkung aufheben, kann das System entweder Arbeit an seiner Umgebung verrichten, oder diese verrichtet ihrerseits Arbeit am System. Unter bestimmten Umständen wird also nur ein Teil der dem System zugefügten Wärme zur Temperaturerhöhung benützt, der Rest jedoch in Ausdehnungsarbeit verwandelt. Die Wärmemenge, die man einem System zur Erzielung einer bestimmten Temperaturerhöhung zuführen muß, hängt also von dem Vorgang ab, der diesen Zustand hervorruft.

Ein Arbeitsdifferential wurde in [1.3] definiert als $dw = Fdr$, nämlich als das Produkt einer Kraft und der differentiellen Verschiebung ihres Angriffspunktes, wenn Kraft und Verschiebung in dieselbe Richtung gehen. Abb. 1.3 zeigte ein einfaches thermodynamisches System aus einem zylindrischen Gefäß mit reibungslos beweglichem Stempel und eingeschlossenem Fluidum (Gas oder Flüssigkeit). Der äußere Druck auf die Fläche \mathcal{A} beträgt $P_{\text{ex}} = F/\mathcal{A}$. Wenn sich der Stempel um das Wegdifferential dr in Richtung der Kraft F bewegt, dann beträgt die Volumenänderung beim eingeschlossenen Gas $dV = -\mathcal{A}dr$. Für das dabei verrichtete Arbeitsdifferential gilt also:

$$dw = (F/\mathcal{A}) \mathcal{A}dr = -P_{\text{ex}} dV$$

Dies ist die *Volumenarbeit*. In der Mechanik ist Arbeit immer mit Kraft verbunden. Es spielt keine Rolle, worauf die Kraft wirkt, auf einen Massenpunkt, eine Ansammlung von Massenpunkten, einen kontinuierlichen Körper oder ein System. Sind die Kräfte und die Verschiebung ihrer Ansatzpunkte vorgegeben, dann können wir die Arbeit berechnen. In der Mechanik ist also die Größe der Kraft am bewegten Massenpunkt von Bedeutung.

In der Thermodynamik richten wir unsere Aufmerksamkeit auf das System, das einen definierten, abgeschlossenen Teil der Welt darstellt. Wir sprechen von der Arbeit, die *am* System und der Arbeit, die *vom* System an seiner Umgebung verrichtet wird. Bei der Vorzeichensetzung folgen wir der internationalen Gepflogenheit, daß die am System verrichtete Arbeit positiv, die vom System verrichtete Arbeit jedoch negativ gewertet wird. Wir stellen uns also gewissermaßen auf den Standpunkt des Systems und nennen alles, was in das System hineinkommt, positiv und alles, was das System verläßt, negativ. Für die am System verrichtete Arbeit gilt daher:

$$dw = -P_{\text{ex}} dV \quad [1.43]$$

Da für eine Kompression dV negativ ist, erhält die durch eine äußere Kraft am System verrichtete Arbeit in Übereinstimmung mit unserer Konvention das positive Vorzeichen.

Zur Berechnung der verrichteten Arbeit müssen wir den *äußeren Druck* P_{ex} auf das System kennen. Es ist jedoch nicht notwendig, daß das System in bezug auf diesen äußeren Druck im Gleichgewicht ist. Wird dieser Druck während einer endlichen Kompression von V_1 auf V_2 *konstant gehalten*, dann erhält man die am System verrichtete Arbeit durch Integration von [1.43]:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ex}} dV = -P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ex}}(V_2 - V_1) = -P_{\text{ex}} \Delta V \quad [1.44]$$

Wenn wir die Volumenänderung so durchführen, daß wir für jeden der aufeinanderfolgenden Kompressions- oder Expansionsschritte den dazugehörigen äußeren Druck angeben können, dann läßt sich der gesamte Vorgang in der Art eines *Indikatordiagramms* (Abb. 1.12a) darstellen. Auf der Ordinate tragen wir den äußeren Druck P_{ex} ab, auf der Abszisse das Volumen V . Die Fläche unter der entstehenden Kurve entspricht der vom System verrichteten Arbeit.

Offenbar hängt die beim Übergang des Systems von A nach B im PV -Diagramm verrichtete Arbeit vom Weg ab, der beim Übergang von einem Zustand in den anderen gewählt wird. Abb. 1.12b zeigt als Beispiel zwei verschiedene Wege von A nach B . Offensichtlich wird vom System über den Weg ADB mehr Arbeit verrichtet als über den Weg ACB . Im ersten Fall ist die Fläche unter der Kurve größer als beim letzteren. Wenn wir von A über D nach B gehen und von hier aus über C zurück nach A , dann haben wir einen Kreisprozeß durchgeführt. Die bei einem solchen Prozeß vom System verrichtete Arbeit entspricht der Differenz zwischen den Flächen unter den beiden Kurven, also der schattierten Fläche in der Abb. 1.12b.

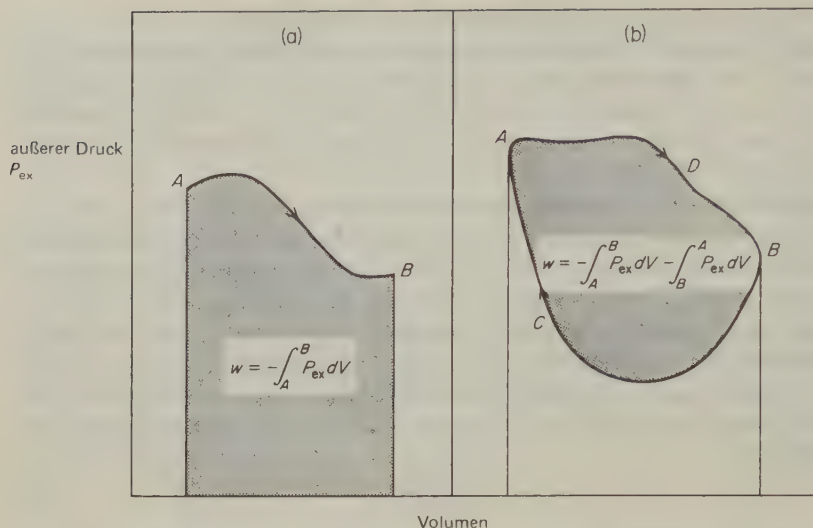


Abb. 1.12 Indikatordiagramme für die Volumenarbeit. a) Allgemeiner Übergang von A nach B. b) Kreisprozeß ADBCA.

Bei einer thermodynamischen Diskussion müssen wir immer genau definieren, was wir unter dem System und seiner Umgebung verstehen. Bei der Diskussion des thermodynamischen Zylinders (Abb. 1.3) setzen wir voraus, daß der Stempel gewichtslos ist und reibungslos arbeitet. Wir haben also das eingeschlossene Gasvolumen als System und Stempel nebst Zylinder als ideale Grenzen betrachtet, die in den Arbeitstermen vernachlässigt werden können. Bei einem realen Zylinder mit einem Stempel, der eine beträchtliche Reibung mit den Zylinderwänden erzeugt, müssen wir sorgfältig kennzeichnen, ob Stempel und Zylinder zum System gehören oder ein Teil der Umgebung sein sollen. Eine reale Vorrichtung dieser Art ist dadurch gekennzeichnet, daß wir sehr viel Arbeit am Stempel verrichten können und nur ein Bruchteil hiervon auf das Gas entfällt; der Rest geht durch Reibungswärme zwischen Stempel und Zylinder verloren.

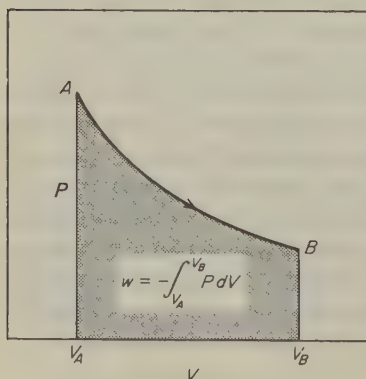


Abb. 1.13 Indikatordiagramm für die von einem System verrichtete Arbeit; das System besteht aus einem Gas im Gleichgewichtszustand, es ist also $P_{\text{ex}} = P$.

Wenn jeder aufeinanderfolgende Punkt auf der $P_{\text{ex}}V$ -Kurve einem Gleichgewichtszustand des Systems entspricht, dann haben wir den besonderen Fall, daß P_{ex} immer gleich P ist, also gleich dem Druck innerhalb des Systems. Die Indikatorcurve wird dann zu einer Gleichgewichts- PV -Kurve für das System. Ein solcher Fall ist in Abb. 1.13 gezeigt. Aus den Zuständen P und V des Gases selbst können wir die verrichtete Arbeit also nur dann berechnen, wenn während des gesamten Prozesses die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist.

24. Allgemeiner Begriff der Arbeit

In den beschriebenen mechanischen Systemen haben wir die Arbeit stets als Produkt aus zwei Größen formuliert, und zwar einer intensiven (der Kraft) und einer extensiven (der Verschiebung). Eine solche Formulierung kann man auch auf nichtmechanische Arbeit anwenden.

Hier sei schon erwähnt, daß bei der Betrachtung der elektrischen Arbeit die allgemeine Größe *Kraft* zur *elektromotorischen Kraft* (EMK) E und die allgemeine Größe *Verschiebung* zu der bei der Entladung der Zelle durch den äußeren Leiter transportierten *Ladung* dQ wird ($dQ < 0$). Das an der Zelle verrichtete Arbeitsdifferential ist $E dQ$.

Ganz ähnlich verhält es sich bei der Betrachtung magnetischer Kräfte; hier ist der intensive Faktor die *magnetische Feldstärke* H und der extensive Faktor das *magnetische Moment* M .

Tab. 1.4 zeigt verschiedene Beispiele für Arbeit. Es sei noch einmal daran erinnert, daß die an einem System verrichtete Arbeit das positive Vorzeichen erhält.

Intensiver Faktor	Extensiver Faktor	Arbeitsdifferential dw
Kraft F	Verschiebung r	Fdr
Grenzflächenspannung γ	Fläche \mathcal{A}	$\gamma d\mathcal{A}$
Druck P	Volumen V	$-PdV$
Elektromotorische Kraft E	Ladung Q	EdQ
Magnetische Feldstärke H	Magnetisches Moment (Magnetisierung) M	HdM

Tab. 1.4 Beispiele für verschiedene Arten von Arbeit.

25. Reversible Vorgänge

Der im PV -Diagramm der Abb. 1.13 gezeigte Weg für eine Zustandsänderung besitzt bei thermodynamischen Betrachtungen eine große Bedeutung. Man spricht von einem *reversiblen Verlauf* und versteht hierunter einen Weg, bei dem die

durchlaufenen Zwischenzustände durchweg Gleichgewichtszustände sind. Einen *Vorgang*, den man entlang eines solchen Gleichgewichtsweges durchführt, nennt man *reversibel*.

Um z. B. ein Gas reversibel zu expandieren, muß man den Druck auf dem Stempel so langsam verringern, daß der Druck im gesamten umschlossenen Gasvolumen gleich und gleich groß ist wie der Gegendruck des Stempels; im Grenzfall müßte man also die Verringerung des Druckes in unendlich kleinen Schritten vornehmen. In diesem Fall und nur dann kann man den Zustand des Gases jederzeit durch die Zustandsvariablen P und V beschreiben*.

Geometrisch ausgedrückt, wird der Zustand des Systems zu einem beliebigen Zeitpunkt durch einen Punkt in der PV -Ebene repräsentiert. Die Linie in einem solchen Zustandsdiagramm verbindet also lauter Gleichgewichtspunkte.

Wir betrachten nun den Fall, daß der Stempel rasch zurückgezogen wird. Das Gas würde mit großer Geschwindigkeit in das Vakuum eindiffundieren; hierbei würden in dem betrachteten Gesamtvolumen Druckdifferenzen und vielleicht sogar Turbulenzen auftreten. Unter solchen Bedingungen können wir natürlich den Zustand des Gases im gesamten System nicht mehr durch die zwei Variablen P und V wiedergeben. In Wirklichkeit würden wir eine enorme Zahl von Variablen benötigen, um die vielen unterschiedlichen Drücke an verschiedenen Punkten des Systems wiederzugeben. Eine solche rasche Expansion ist ein typischer *irreversibler Vorgang*; die Zwischenzustände sind keine Gleichgewichtszustände mehr.

Thermodynamische und andere Vorgänge lassen sich in Wirklichkeit nie streng reversibel führen, da man sie hierzu unendlich langsam ablaufen lassen müßte. Alle natürlich ablaufenden Vorgänge sind daher irreversibel. Einen reversiblen Verlauf können wir nur approximieren, indem wir einen irreversiblen Prozeß unter Bedingungen durchführen, die immer mehr den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen. Wir können aber einen reversiblen Verlauf genau definieren und dann die hierbei geleistete Arbeit berechnen, obwohl wir eine wirkliche Veränderung des Systems niemals reversibel durchführen können.

Der in Abb. 1.13 gezeigte Weg von A nach B ist nur einer von vielen, um von A nach B zu gelangen. Diese Vielzahl von Möglichkeiten ergibt sich aus dem Umstand, daß sowohl das Volumen V als auch der Druck P eine Funktion der Temperatur T sind. Wählt man eine bestimmte Temperatur und hält sie während des ganzen Vorganges konstant, dann ist allerdings nur *ein* reversibler Weg möglich. Unter solch einer *isothermen Bedingung* ist die beim reversiblen Übergang von A nach B am System verrichtete Arbeit die für die betreffende Temperatur überhaupt mögliche minimale Arbeit. Für einen reversiblen Vorgang hat also der Aus-

druck $w = - \int_{V_A}^{V_B} P \, dV$ den größtmöglichen negativen Wert. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die Ausdehnung des Systems gegen den maximal möglichen Außendruck erfolgt, der in jedem Augenblick gleich dem treibenden Innendruck ist.

* Wir können einen irreversiblen Verlauf auf dem Indikatordiagramm durch Abtragen von P_{ex} gegen V wiedergeben. Nur bei reversibler Durchführung ist $P_{ex} = P$, also die Zustandseigenschaft der Substanz selbst.

2. Kapitel

Chemische Energetik ; der I. Hauptsatz der Thermodynamik

οὐδὲν γίνεται ἐκ τοῦ μὴ ὄντος

Nichts wird aus dem Nichtseienden

EPIKUR (341–271 v. Chr.)

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik ist eine Erweiterung des Prinzips von der Erhaltung der mechanischen Energie. Diese Erweiterung war logisch und zwangsläufig, als man feststellte, daß Arbeit in Wärme verwandelt werden kann. Sowohl Arbeit als auch Wärme sind Größen, die die Energieübertragung von einem System zum anderen beschreiben. Wenn zwischen zwei Systemen, die sich in thermischem Kontakt befinden, ein Temperaturunterschied besteht, wird Energie in Form von Wärme vom einen System zum anderen übertragen. Zwischen offenen Systemen kann Wärme auch durch Stofftransport vom einen System zum anderen übertragen werden. Wenn auf ein System Energie durch Verschiebung von Teilen des Systems unter der Einwirkung äußerer Kräfte übertragen wird, dann nennt man diese Energieform Arbeit. Wir sollten *Wärme* und *Arbeit* nicht als »Energieformen« bezeichnen, da diese Größen nur bei der *Energieübertragung* zwischen Systemen von Bedeutung sind. Wir können nicht von der »Wärme eines Systems« oder der »Arbeit eines Systems« sprechen, obwohl wir sehr wohl von der *Energie eines Systems* sprechen können.

1. Die Geschichte des I. Hauptsatzes

Die ersten quantitativen Untersuchungen zur Verwandlung von Arbeit in Wärme wurden von BENJAMIN THOMPSON durchgeführt. Thompson, später Count Rumford of the Holy Roman Empire, war ein universaler Geist. Geboren in Woburn, Mass., floh er als 23jähriger während des Unabhängigkeitskrieges nach England und trat 1784 in bayerische Dienste. Er führte die Kartoffel in Bayern ein, gründete Arbeitshäuser, reorganisierte das Heer und legte den Englischen Garten in München an.

Thompson wurde vom König von Bayern damit beauftragt, das Bohren von Kanonenrohren im Münchner Arsenal zu beaufsichtigen. Bei dieser Arbeit wurde er von der gewaltigen Hitzeentwicklung während des Bohrvorganges beeindruckt. Er stellte 1789 die Vermutung auf, daß die Hitze aus der verbrauchten mechani-

schen Energie stamme. Er konnte außerdem schon eine Abschätzung der Wärmemenge geben, die von einem Pferd während einstündiger mechanischer Arbeit produziert wird. In modernen Einheiten würde der von ihm berechnete Wert für das mechanische Wärmeäquivalent 5,46 Joule/cal betragen haben. Zeitgenössische Kritiker dieser Experimente erklärten die Hitzeentwicklung dadurch, daß das Metall in Form feiner Bohrspäne eine geringere Wärmekapazität besitze als das massive Metall. Thompson setzte daraufhin einen gröberen Bohrer ein und beobachtete, daß dieser mit sehr wenigen Umdrehungen genausoviel Hitze produzierte. Die Anhänger der kalorischen Hypothese machten hierauf geltend, daß die sich entwickelnde Wärme aus der Einwirkung der Luft auf metallische Oberflächen stamme. Ein Jahr später, 1799, lieferte HUMPHRY DAVY eine weitere Stütze für die Thompsonsche Theorie, indem er zwei Stücke Eis durch ein Uhrwerk in einem Vakuum gegeneinander rieb und dabei ein rasches Abschmelzen beobachtete. Hierdurch war bewiesen, daß latente Wärme auch in Abwesenheit von Luft durch mechanische Arbeit freigesetzt werden konnte.

Trotz alledem war die Zeit wissenschaftlich noch nicht reif für eine mechanische Theorie der Wärme. Erst nach der Aufstellung einer atomistischen Theorie der Materie durch DALTON und andere wuchs allmählich das Verständnis der Wärme als einer molekularen Bewegung.

Etwa um das Jahr 1840 wurde das Gesetz von der Erhaltung der Energie für rein mechanische Systeme akzeptiert. Die gegenseitige Umwandlung von Wärme und Arbeit war hinreichend bewiesen, und schließlich verstand man auch, daß Wärme auf eine Art von Bewegung der kleinsten Teilchen einer Substanz zurückgehen mußte. Dennoch hatte man den Erhaltungssatz der Energie noch nicht durch Berücksichtigung des Wärmeflusses erweitert.

An dieser Stelle wenden wir uns der Arbeit von JULIUS ROBERT MAYER zu. Dieser Forscher gehört zu den eigenartigsten Gestalten in der Geschichte der Wissenschaften. Er wurde 1814 als Sohn eines Apothekers in Heilbronn geboren. Er war stets ein sehr mittelmäßiger Schüler, immatrikulierte sich 1832 an der Universität Tübingen und erhielt bei dieser Gelegenheit durch GMELIN gute Grundlagen in Chemie. 1838 erwarb er sich mit einer kurzen Dissertation über den Effekt des Santonins auf Würmer in Kindern seinen Doktorhut in Medizin. Nichts in seiner akademischen Laufbahn ließ vermuten, daß er jemals einen großen Beitrag für die Wissenschaften liefern würde.

Der junge Mayer wollte die Welt kennenlernen, und so ließ er sich als 26-jähriger auf dem Dreimaster Java als Schiffsarzt anheuern. Die Java stach im Februar 1840 in See, und er verbrachte die lange Seereise in Müßigkeit, eingelullt durch die milden Brisen von den Küsten. Ähnlich wie OSTWALD sammelte er auf diese Weise die psychische Energie, die gleich nach seiner Landung ausbrach. Nach Mayers eigenem Bericht begannen seine Gedankengänge plötzlich und unvermittelt im Hafen von Surabaja, als mehrere der Seeleute zur Ader gelassen werden mußten. Das venöse Blut war von einem solchen Hellrot, daß er zunächst befürchtete, eine Arterie geöffnet zu haben. Die örtlichen Ärzte sagten ihm jedoch, daß diese Farbe typisch für das Blut in den Tropen sei. Die Ursache hierfür sei, daß für die Aufrechterhaltung der Körpertemperatur eine geringere Sauerstoffmenge nötig sei als

in kälteren Gebieten. Man wußte zu jener Zeit schon, daß die animalische Wärme durch die Oxidation der Nahrungsmittel erzeugt wurde. Mayer begann nun darüber nachzudenken, was für Konsequenzen es haben müßte, wenn zusätzlich zur Erzeugung von Körperwärme auch noch Arbeit geleistet wird. Von derselben Menge an Nahrung kann man je nach den Umständen einmal mehr, das andere Mal weniger Wärme erzeugen. Wenn aber dieselbe Nahrungsmenge stets dieselbe Energiemenge produzierte, dann müßte man schließen, daß Arbeit und Wärme austauschbare Quantitäten derselben Art sind. Durch das Verbrennen derselben Nahrungsmenge kann der Körper verschiedene Mengen an Wärme und Arbeit produzieren; die Summe der beiden müßte jedoch konstant sein. Mayer verbrachte seine ganzen Tage an Bord und arbeitete fieberhaft an dieser Theorie. Er wurde einer jener Männer, die von einer großen Idee besessen sind und ihr ganzes Leben dieser Idee widmen.

Tatsächlich warf Mayer zunächst die Begriffe Kraft, Impuls, Arbeit und Energie völlig durcheinander, und die erste Arbeit, die er schrieb, wurde vom Herausgeber des Journals, an die er sie einschickte, nicht publiziert. POGGENDORF tat die Arbeit zu den Akten, ohne die Briefe Mayers auch nur einer Antwort zu würdigen. Zu Beginn 1842 hatte Mayer seine Ideen geklärt und konnte beweisen, daß Wärme der kinetischen und potentiellen Energie gleichzusetzen sei. Im März 1842 akzeptierte LIEBIG seinen Beitrag für die »Annalen der Chemie und Pharmazie«.

Aus der Anwendung der anerkannten Theoreme über die Wärme und über Volumenbeziehungen der Gase findet man, ... daß das Fallen eines Gewichts aus einer Höhe von etwa 365 Metern der Erwärmung einer gleichen Wassermenge von 0 auf 1° C entspricht.

Diese Zahl setzt mechanische und thermische Energieeinheiten miteinander in Beziehung. Den Umrechnungsfaktor nennt man das mechanische Wärmeäquivalent j_{mech} . Es gilt daher:

$$w = j_{\text{mech}} q \quad [2.1]$$

Mayer war durch seine Versuchsergebnisse in der Lage, das Prinzip der Erhaltung der Energie, also den I. Hauptsatz der Thermodynamik, in allgemeinen Ausdrücken zu formulieren. Er konnte auch ein, wenn auch ziemlich ungenaues, Zahlenbeispiel für die Anwendung dieses Prinzips geben. Die genaue Bestimmung von j_{mech} und der Beweis, daß es sich hier um eine Konstante handelt, deren Größe unabhängig ist von der Art der Messung, wurde von JOULE erbracht.

2. Die JOULEschen Arbeiten

Obwohl JULIUS ROBERT MAYER der philosophische Vater des I. Hauptsatzes ist, haben erst JOULES hervorragend genauen Experimente dieses Gesetz auf ein soli-

des experimentelles (induktives) Fundament gegründet. JAMES PRESCOTT JOULE wurde 1818 in der Gegend von Manchester als Sohn eines wohlhabenden Bierbrauers geboren. Er studierte bei JOHN DALTON und begann mit 20 Jahren seine unabhängige Forschung in einem Laboratorium, das ihm sein Vater in der Nähe der Brauerei eingerichtet hatte. In späteren Jahren betrieb er zusätzlich zu seinen intensiven Arbeiten auf dem Gebiet der Chemie und Experimentalphysik auch die Bierbrauerei mit großem Erfolg.

1840 publizierte er sein Werk über die Wärmeeffekte des elektrischen Stroms und stellte das folgende Gesetz auf:

Wenn ein Strom VOLTAScher Elektrizität durch einen metallischen Leiter geführt wird, dann ist die in einer bestimmten Zeit entwickelte Wärme proportional dem Widerstand des Leiters, multipliziert mit dem Quadrat der elektrischen Intensität [sc.: Stromstärke].

Das Joulesche Gesetz lautet also:

$$q = \frac{I^2 R}{j_{el}} t \quad [2.2]$$

q = Wärmemenge

I = Stromstärke

R = elektrischer Widerstand

j_{el} = elektrisches Wärmeäquivalent

t = Zeit

Diese Joulesche Wärme, wie man sie nennt, kann als die Reibungswärme betrachtet werden, die durch die Bewegung der Träger des elektrischen Stromes hervorgerufen wird.

In einer langen Reihe äußerst sorgfältiger Experimente fuhr Joule fort, die Verwandlung von Arbeit in Wärme auf verschiedene Arten zu messen: durch elektrische Erwärmung, durch die Kompression von Gasen, durch das Pressen von Flüssigkeiten durch enge Röhren und durch die Rotation von Schaufelrädern in Wasser und Quecksilber. Diese Untersuchungen fanden ihre Krönung in dem großen Vortrag, den er vor der Royal Society im Jahre 1849 hielt: *On the Mechanical Equivalent of Heat*. Nach zahlreichen Korrekturen kam er endlich zu dem Ergebnis, daß ein Arbeitsbetrag von 772 ft · lb (s. Anhang 4.) einer Wärmemenge entspricht, die zur Erwärmung von 1 lb Wasser um 1°F nötig ist. Hieraus errechnet sich das mechanische Wärmeäquivalent zu $j_{mech} = 4,154 \text{ Joule/cal}$ (MAYER: 3,56 J/cal).

3. Die Formulierung des I. Hauptsatzes

Das philosophische Argument von MAYER und die experimentelle Arbeit von JOULE führten zu der allgemeinen Anerkennung des Postulats von der Erhaltung der Energie. HERMANN VON HELMHOLTZ setzte in seinem Werk »*Über die Erhaltung der Kraft*« (1847) dieses Prinzip auf eine bessere mathematische Basis. Hierdurch wurde die Erhaltung der Energie als ein Prinzip von universeller Gültigkeit und als ein grundlegendes Gesetz herausgestellt, das auf alle Naturphänomene anwendbar ist.

Wir können dieses Prinzip dazu benützen, um eine Funktion U zu definieren, die man die *innere Energie* nennt. Für diese Überlegungen wollen wir annehmen, daß irgendein geschlossenes System* durch einen bestimmten Prozeß aus dem Zustand A in einen Zustand B übergeht. Wenn die einzige Wechselwirkung dieses Systems mit seiner Umgebung darin besteht, daß dem System Wärme (q) oder Arbeit (w) zugeführt wird, dann gilt für die Änderung der inneren Energie des Systems beim Übergang von A nach B :

$$\Delta U = U_B - U_A = q + w \quad [2.3]$$

Die Änderung der inneren Energie bei einem beliebigen Vorgang hängt also nur vom Ausgangs- und Endzustand des Systems und nicht vom Weg ab, auf dem das System von A nach B gelangt. Sowohl q als auch w können viele verschiedene Werte annehmen, je nachdem, auf welchem Wege das System von A nach B gelangt. Ihre Summe $q + w = \Delta U$ ist aber unveränderlich und unabhängig von diesem Weg. Wenn dies nicht gälte, dann wäre es möglich, zunächst von A nach B auf *einem* Wege zu gelangen, und hernach zurück von B nach A auf einem anderen. Durch einen solchen Kreisprozeß könnte man zu einer Änderung der Gesamtenergie des geschlossenen Systems gelangen und durch Wiederholung dieses Prozesses Energie aus dem Nichts schaffen oder ins Nichts verschwinden lassen. Dies widerspräche aber dem Gesetz von der Erhaltung der Energie. Wir können also sagen, daß [2.3] ein mathematischer Ausdruck des I. Hauptsatzes ist. Bei einer differentiellen Änderung erhält [2.3] die Form (s. S. 49):

$$dU = \delta q + \delta w \quad [2.4]$$

Die Größen δq und δw sind unbestimmte Differentiale; ihre Addition ergibt das bestimmte Differential dU . Diese Energiefunktion ist insoweit unbestimmt, als bei der Integration noch eine willkürliche additive Konstante auftritt. Sie ist also nur in bezug auf die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen definiert. Für bestimmte Zwecke ist es vorteilhaft, für ein System einen Standardzustand festzulegen, dessen Energie willkürlich gleich 0 gesetzt wird. Wir könnten z. B. den Zu-

* Unter einem *geschlossenen System* verstehen wir ein System, das während einer bestimmten Umwandlung weder Masse verliert noch Masse dazugewinnt.

stand eines Systems bei 0 K und $1,013 \cdot 10^5$ Pa Druck als Standardzustand festlegen. Die innere Energie U irgendeines anderen Zustandes wäre dann gleich der Energieänderung, die beim Übergang vom Standardzustand in den betrachteten Endzustand eintritt.

Der I. Hauptsatz wurde oft gemäß einer allgemeinen menschlichen Erfahrung so formuliert, daß es unmöglich ist, ein *perpetuum mobile* zu konstruieren; das ist eine Maschine, die Arbeit oder Energie aus Nichts produziert. Wenn ein *perpetuum mobile* überhaupt möglich wäre, dann müßte es unter bestimmten Bedingungen möglich sein, durch einen Kreisprozeß, bei dem ein System vom Ausgangszustand A über einen Zwischenzustand B wieder zum Ausgangszustand A zurückkehrt, einen Nettogewinn an Energie zu erzielen; es wäre also $\Delta U > 0$. Gleichung [2.3] postuliert, daß dies unmöglich sei. Sie besagt, daß für jeden beliebigen Zyklus die Beziehung gilt: $\Delta U = (U_B - U_A) + (U_A - U_B) = 0$. Diese Tatsache läßt sich allgemeiner auch so ausdrücken, daß für einen beliebigen Kreisprozeß das Kreisintegral von dU verschwindet:

$$\oint dU = 0 \quad [2.5]$$

4. Die Natur der inneren Energie

Bisher haben wir unser Interesse auf solche Systeme beschränkt, die sich in Ruhe befinden und weder Gravitations- noch elektromagnetischen Feldern unterworfen sind. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen bestehen die Änderungen in der inneren Energie U eines Systems in Änderungen seiner potentiellen Energie und in Energieänderungen, die durch Wärmeübertragungen zustande kommen. Änderungen der potentiellen Energie sollen bei unserer Betrachtung auch die Energieänderungen durch das atomare oder molekulare Geschehen mit einschließen, also Änderungen des Aggregatzustandes, sonstige physikalische Umwandlungen und chemische Reaktionen.

Wenn sich das betrachtete System bewegt, wird seine kinetische Energie dem Betrag der inneren Energie U hinzugezählt. Wird die Restriktion hinsichtlich des elektromagnetischen Feldes aufgehoben, dann muß die Definition der inneren Energie U um die elektromagnetische Energie erweitert werden. Dasselbe gilt für Gravitationseffekte; bei Untersuchungen in Zentrifugen muß also die Gravitationsenergie der inneren Energie U hinzugezählt werden, bevor man den I. Hauptsatz anwendet.

In Vorwegnahme späterer Gedankengänge sei erwähnt, daß die gegenseitige Umwandlung von Masse und Energie bei Kernreaktionen leicht gemessen werden kann. Hierdurch erfährt der I. Hauptsatz eine nochmalige Erweiterung; er wird zum *Gesetz von der Konstanz der Energiesumme aus Masse und Energie*. Die mit den Energieänderungen bei chemischen Reaktionen einhergehenden Massen-

änderungen sind so klein, daß sie gegenwärtig noch außerhalb der Empfindlichkeit unserer Meßmethoden liegen*.

5. Adiabatische und isotherme Vorgänge

Zwei Arten von Vorgängen begegnen uns häufig sowohl bei Laboratoriumsexperimenten als auch bei thermodynamischen Betrachtungen. *Isotherm* nennen wir einen Vorgang, der bei konstanter Temperatur abläuft: $T = \text{const}$, $dT = 0$. Um angenähert isotherme Bedingungen zu erhalten, führt man Reaktionen in Thermostaten durch. Bei einem *adiabatischen Vorgang* wird dem System Wärme weder zugeführt noch entnommen: $q = \text{const}$. Für einen differentiellen adiabatischen Vorgang gilt entsprechend $dq = 0$; aus [2.4] ergibt sich also $dU = dw$. Für eine adiabatisch-reversible Volumenänderung gilt: $dU = -PdV$. Für einen adiabatisch irreversiblen Prozeß würde gelten: $dU = -P_{\text{ex}}dV$. Angenähert adiabatische Bedingungen kann man durch sorgfältige thermische Isolierung des Systems erreichen. Ein Hochvakuum ist der beste Isolator gegen Wärmeflüsse. Hochpolierte Metalloberflächen oder Versilberungen auf Glas verringern Wärmeverluste durch Strahlung. Aus diesen Gründen werden adiabatische Prozesse meist in Dewar-Gefäßen durchgeführt.

6. Eine mechanische Definition der Wärme

Der I. Hauptsatz erlaubt uns eine Definition des Begriffes „Wärme“ durch den der Arbeit. Abb. 2.1 zeigt ein System I, das von seiner Umgebung II durch eine *adiabatische Wand* getrennt ist. Eine solche Wand verhindert Wärmeübergänge zwischen den beiden Systemen; es kann also kein thermisches Gleichgewicht auftreten.

Wir bringen nun das System I durch Kompression von seinem ursprünglichen Zustand *A* zu einem neuen Gleichgewichtszustand *B*; die hierbei am System ver-

* Die einer Massenänderung von Δm entsprechende Energieänderung folgt dem Einsteinschen Gesetz:

$$E = c^2 \Delta m$$

Hierin bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit. Die für eine gegebene Masse am stärksten exotherme chemische Reaktion ist die Rekombination zweier Wasserstoffatome:



Für die Änderung der inneren Energie gilt $\Delta U = -431 \text{ kJ/mol}$ oder $431 \cdot 10^3 \cdot 10^7 \cdot 0,5 = 2,16 \cdot 10^{12} \text{ erg/g H}$. Der Massenverlust bei der Rekombination von 1 g Wasserstoffatomen würde $2,16 \cdot 10^{12} / (3 \cdot 10^{10})^2 \text{ g} = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ betragen. Dieser Massenverlust ist zu klein, als daß er durch die gegenwärtigen Wägemethoden nachgewiesen werden könnte.

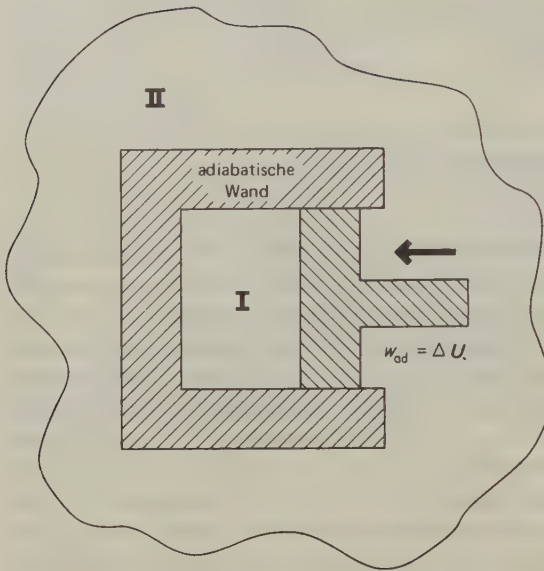


Abb. 2.1 Verrichtung von Arbeit an einem System I, das durch eine adiabatische Wand von der Umgebung II getrennt ist.

richtete adiabatische Arbeit betrage w_{ad} . Zur Erläuterung dieses Vorganges benötigen wir den I. Hauptsatz in einer anderen Form:

Wenn ein System vom Zustand A in einen Zustand B übergeht, dann hängt die hierbei verrichtete adiabatische Arbeit nur vom Ausgangs- und Endzustand ab; sie ist gleich der Zunahme der inneren Energie U.

Diese Feststellung folgt unmittelbar aus der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile. Wir können also schreiben:

$$\Delta U = U_B - U_A = w_{\text{ad}} \quad [2.6]$$

Wir nehmen nun an, das System befinde sich wiederum im Zustand A, die adiabatische sei jedoch durch eine *diathermische Wand* ersetzt. Letztere erlaubt das Zustandekommen eines thermischen Gleichgewichtes zwischen den beiden Systemen. Man bringt nun das System I vom Zustand A auf einem der unendlich vielen nichtadiabatischen Wege in den Zustand B. Die hierbei am System verrichtete Arbeit betrage w . Die Differenz $w_{\text{ad}} - w$ wird *definiert* als die Wärme q , die dem System beim Übergang von A nach B zugeführt wurde:

$$q = w_{\text{ad}} - w \quad [2.7]$$

oder aus [2.6]:

$$q = \Delta U - w$$

Auf diese Weise können wir die bei einem bestimmten Vorgang übertragene Wärmemenge als die Differenz zwischen der adiabatischen Arbeit und einer nicht-adiabatischen Arbeit definieren, und zwar jeweils beim Übergang vom Zustand A in den Zustand B . Obwohl der Begriff *Wärme* in seiner historischen Entwicklung sehr verschiedene Wege gegangen ist, verschafft uns diese Definition der Wärme in Begriffen der *Arbeit* eine gewisse logische Befriedigung.

7. Eigenschaften vollständiger Differentiale

Wir haben in 1-23 gesehen, daß die von einem System verrichtete Volumenarbeit vom Weg abhängt, auf dem wir vom einen in den anderen Zustand gelangen, und daß das Kreisintegral $\oint dw$ nicht allgemein null ist. Der Grund hierfür wurde rasch offenbar, als wir einen reversiblen Vorgang betrachteten. In einem solchen Fall ist $\int_A^B dw = \int_A^B -PdV$. Der Differentialausdruck PdV kann allerdings nicht

integriert werden, wenn nur Anfangs- und Endzustand bekannt sind. Dies rührt davon her, daß P nicht nur eine Funktion des Volumens V , sondern auch der Temperatur T ist, und diese Temperatur kann sich bei der Zustandsänderung, also über der integrierten Strecke, ebenfalls ändern. Andererseits kann das Integral über der Änderung der inneren Energie, also $\int_A^B dU$, stets gelöst werden, da U nur eine Funktion des Zustandes des Systems und unabhängig vom Wege ist, auf dem man den neuen Zustand erreicht, und unabhängig auch von der Vorgeschichte des Systems. Das Ergebnis der Integration ist bekanntlich $U_B - U_A$.

Mathematisch unterscheiden wir daher zwei Klassen differentieller Ausdrücke. Differentiale wie dU , dV oder dT nennen wir *vollständige Differentiale*, da wir sie durch Differenzierung der Zustandsfunktion U , V oder T erhalten. Differentiale wie δq oder δw nennen wir *unvollständige* oder *unbestimmte Differentiale*, da wir sie nicht durch Differenzierung einer Zustandsfunktion des Systems *alleine* erhalten können. Wir können also δq oder δw nicht einfach integrieren, um q oder w zu erhalten. Obwohl also δq und δw keine vollständigen Differentiale sind, sagt uns der I. Hauptsatz, daß die Summe aus beiden ein vollständiges Differential ist:

$$dU = \delta q + \delta w$$

Die folgenden Feststellungen sind mathematisch äquivalent:

1. Die Funktion U ist eine eindeutige Funktion von Zustandsvariablen (*Zustandsfunktion*) eines Systems.
2. Das Differential dU ist ein vollständiges Differential.
3. Das Integral von dU über einem Kreisprozeß ist null: $\oint dU = 0$.

Wenn $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ eine Funktion einer Zahl n unabhängiger Variablen x_1, x_2, \dots, x_n ist, dann ist das vollständige Differential df , ausgedrückt durch die partiellen Ableitungen $(\partial f / \partial x_i)_{\dots x_v \dots}$ und die Differentiale der unabhängigen Variablen, dx_1, dx_2, \dots, dx_n , definiert als

$$df = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{\dots x_v \dots} dx_i \quad (v \neq i) \quad [2.8]$$

Wenn es nur zwei unabhängige Variable x und y gibt, wird aus [2.8]

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = M dx + N dy$$

wobei M und N Funktionen von x und y sind.

Da die Reihenfolge der Differenzierung das Ergebnis nicht berührt, gilt:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

oder

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad [2.9]$$

Dies ist der SCHWARZsche Satz, der bei einer Anzahl von Herleitungen thermodynamischer Gleichungen von Nutzen sein wird.

Ist umgekehrt [2.9] gültig, dann ist df ein vollständiges Differential.

8. Die Enthalpie

Während eines Prozesses, den man bei konstantem Volumen durchführt (isochore Bedingungen), wird keine mechanische Arbeit verrichtet: $V = \text{const}$, $dV = 0$, $w = 0$. Hieraus folgt, daß die Zunahme an innerer Energie gleich der vom System bei konstantem Volumen aufgenommenen Wärme ist:

$$\Delta U = q_V \quad [2.10]$$

Hält man den Druck konstant und wird keine Arbeit außer der Volumenarbeit $P \Delta V$ verrichtet, dann gilt:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_P + w = q_P - P(V_2 - V_1) = P \Delta V \quad [2.11]$$

Hierin bedeutet q_P die bei konstantem Druck aufgenommene Wärmemenge. Wir definieren nun eine neue Funktion, die wir die Enthalpie* nennen:

$$H := U + PV \quad [2.12]$$

* *εγθαλπτω*, ich verberge (etwas in mir, das ich aber wieder abgeben kann).

Es ist also:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_P \quad [2.13]$$

Die Enthalpiezunahme ist gleich der vom System bei konstantem Druck aufgenommenen Wärme, wenn keine andere Arbeit als die Volumenarbeit $P\Delta V$ verrichtet wird.

Es sei erwähnt, daß die Enthalpie H wie die Energie U oder die Temperatur T eine Zustandsfunktion des Systems und unabhängig vom Wege ist, auf dem der betrachtete Zustand erreicht wird. Diese Tatsache folgt aus der Definitionsgleichung [2.12], da U , P und V durchweg Zustandsgrößen sind.

9. Wärmekapazitäten, ausgedrückt durch U oder H

Wärmekapazitäten können entweder bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck gemessen werden. Aus den Definitionsgleichungen [1.42], [2.11] und [2.13] erhalten wir die

$$\text{Wärmekapazität bei konstantem Volumen: } C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [2.14]$$

$$\text{Wärmekapazität bei konstantem Druck: } C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad [2.15]$$

C_P ist meist verschieden von C_V (gewöhnlich größer, Ausnahme z. B. flüss. Wasser zwischen 0 und 4°C), da bei konstantem Druck ein Teil der dem System zugeführten Wärme in Volumenarbeit verwandelt wird. Unter isochoren Bedingungen wird die gesamte aufgenommene Wärme für eine Temperaturerhöhung verwendet. Für die Differenz zwischen den Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen gilt:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

und mit $H = U + PV$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [2.16]$$

Es ist $U = f(V, T)$ und damit das totale Differential:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

Wir dividieren beide Seiten durch dT (bei $P = \text{const}$) und erhalten:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Substitution in [2.16] und Umstellung ergeben:

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [2.17]$$

In dieser Gleichung bedeutet der Ausdruck $P(\partial V/\partial T)_P$ den Anteil der Wärmekapazität C_P , der durch die Volumenänderung des Systems gegen den äußeren Druck P hervorgerufen wird. Der andere Term $(\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P$ berücksichtigt die Energie, die für die Volumenänderung gegen die inneren Kohäsions- oder Abstoßungskräfte der Substanz nötig ist. Den Ausdruck $(\partial U/\partial V)_T$ nennt man den inneren Druck oder den Binnendruck des Systems*.

Bei Flüssigkeiten und Festkörpern, die starke Kohäsionskräfte entfalten, ist dieser Term groß. Bei Gasen hingegen ist der Term $(\partial U/\partial V)_T$ gewöhnlich klein im Vergleich zu P . Tatsächlich sind die ersten Versuche zur Messung der Größe $(\partial U/\partial V)_T$ für Gase fehlgeschlagen. Diese Versuche wurden im Jahre 1843 von JOULE durchgeführt.

10. Das JOULEsche Experiment

JOULE beschreibt sein Experiment folgendermaßen:

Ich besorgte noch einen weiteren Kupferbehälter (E), der einen Inhalt von 134 Kubikzoll hatte... Außerdem ließ ich ein Zwischenstück (D) anbringen, in dessen Mitte sich eine Bohrung mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll befand. Diese Bohrung konnte mit einem Hahn völlig dicht verschlossen werden... Nachdem der Behälter R mit trockener Luft unter einem Druck von 22 atm gefüllt und nachdem der Behälter E mit einer Luftpumpe leergesaugt worden war, schraubte ich beide Behälter zusammen und steckte sie in einen Zinneimer mit 16 1/2 lb Wasser. Das Wasser wurde zunächst gründlich durchgerührt; hernach wurde seine Temperatur mit demselben feinen Thermometer gemessen, den ich auch in früheren Experimenten über das mechanische Wärmeäquivalent benutzt hatte. Anschließend wurde der Hahn mit einem geeigneten Werkzeug geöffnet, wodurch die Luft aus dem vollen in den leeren Behälter strömen konnte, bis zwischen den beiden Behältern Gleichgewicht hergestellt war. Zum Schluß wurde das Wasser erneut umgerührt und seine Temperatur sorgfältig bestimmt.

* Es ist zu beachten, daß $\partial U/\partial r$, also die Ableitung der Energie gegen eine Wegstrecke, eine Kraft darstellt, während die Ableitung gegen ein Volumen $\partial U/\partial V$, eine Kraft je Flächeneinheit, also einen Druck darstellt.

JOULE fand keine meßbare Temperaturänderung und schloß hieraus, daß »keine Temperaturänderung auftritt, wenn man Luft in einer solchen Weise expandieren läßt, daß keine mechanische Kraft entwickelt wird« (in moderner Ausdruckweise: »so, daß keine Arbeit verrichtet wird«).

Die von JOULE untersuchte Expansion komprimierter Luft in ein evakuiertes Gefäß ist ein irreversibler Vorgang. Während dieses Vorgangs treten im ganzen System unterschiedliche Temperaturen und Drücke auf; schließlich wird jedoch ein Gleichgewichtszustand erreicht. Die innere Energie des Gases konnte sich offenbar nicht verändert haben, da es keine Arbeit verrichtet hatte und auch keine Arbeit an ihm verrichtet worden war und da außerdem keine Wärmeübertragung zwischen dem Gas und der Umgebung stattgefunden hatte (sonst hätte sich ja die Temperatur des Wassers geändert haben müssen). Es war daher $dT = 0$ und $dU = 0$.

Aus

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

folgt damit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

Da sich das Volumen des Gases bei der Expansion vergrößert hat ($dV \neq 0$), wird

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Das aber heißt: Die innere Energie eines Gases ist von seinem Volumen unabhängig.

Diese Schlußfolgerung gilt aber nur für ein ideales Gas, dessen Molekeln sich untereinander per definitionem nicht beeinflussen. Die Versuchsanordnung von JOULE war nicht empfindlich genug, um die Bestimmung des sehr kleinen Arbeitsbetrags zu erlauben, der bei der Expansion des realen Gases (Luft) gegen den Binnendruck aufzubringen ist.

11. Das JOULE-THOMSONsche Experiment

WILLIAM THOMSON (KELVIN) empfahl eine bessere Methode. In Zusammenarbeit mit JOULE führte er eine Reihe von Experimenten durch (1852 ... 1862). Abb. 2.2 zeigt schematisch den Aufbau ihrer Apparatur. Der Unterschied bestand in der Drosselung eines kontinuierlichen Gasstromes durch eine poröse Wand B (Meer-

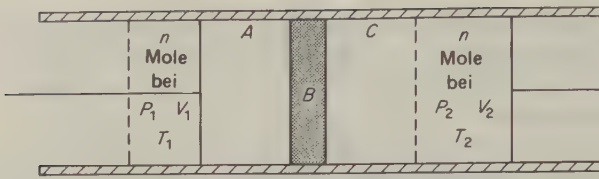


Abb. 2.2
Das JOULE-THOMSONSCHE
Experiment.

schaum) zwischen der Hochdruckseite A und der Niederdruckseite C . Auf diese Weise wird erreicht, daß das Gas bei seinem Eintritt in C schon im Gleichgewicht ist. Das gesamte System ist thermisch isoliert, der Prozeß ist also adiabatisch ($q = 0$).

In A habe ein Anfangsdruck von P_1 geherrscht, der Gegendruck in C betrage P_2 ($P_1 > P_2$). Die Volumina der Gase bei diesen Drücken sollen V_1 und V_2 betragen haben.

Das Gas werde nun bei $P_1 = \text{const}$ mit dem Stempel durch die Drossel gedrückt; hierbei wird am Gas die Arbeit

$$w_1 = -P_1 \int_{V_1}^0 dV = P_1 V_1 \quad (dV < 0)$$

verrichtet. Auf der Niederdruckseite der Drossel verrichtet das Gas gegen den Kolbendruck P_1 die Arbeit

$$w_2 = -P_2 \int_0^{V_2} dV = -P_2 V_2 \quad (dV > 0)$$

Nach dem I. HS muß die Änderung der inneren Energie des Systems bei diesen beiden (adiabatischen) Vorgängen gleich der Summe der beiden Arbeiten sein ($w = w_1 + w_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$):

$$U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Damit wird

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

und wegen $H := U + PV$

$$H_2 = H_1 \quad (\text{isenthalpischer Vorgang})$$

Die Temperatur des Gases wird vor und nach der Drosselung gemessen. Bei idealen Gasen ist, da auch bei dieser Versuchsvorrichtung keine äußere mechanische Arbeit möglich ist, $dT = 0$. Wegen der im Vergleich zu dem großen Wasserbehälter beim Jouleschen Versuch sehr viel geringeren Wärmekapazität des Thermometers alleine ist der J - T -Versuch sehr viel empfindlicher; es werden auch geringe Abweichungen vom Idealverhalten durch Temperaturänderungen ($dT \neq 0$ bei realen Gasen) registriert. Diese zeigen die bei der Expansion ge-

gen Kohäsionskräfte des Gases verrichtete Arbeit an. – Abb. 2.3 verdeutlicht die thermodynamische Analyse des *J.-T.*-Versuches.

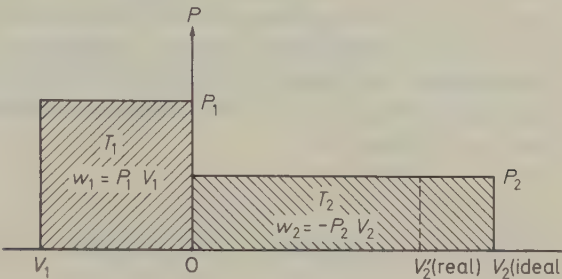


Abb. 2.3

Zur quantitativen Beschreibung des thermischen Effekts bei der Expansion realer Gase wurde der *JOULE-THOMSON*-Koeffizient μ definiert:

$$\mu := \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

[2.18]

Diese Größe kann man direkt messen aus der Temperaturänderung ΔT eines Gases, das unter Druckverminderung ΔP durch eine poröse Wand diffundiert. Die *J.-T.*-Koeffizienten sind Funktionen der Temperatur und des Drucks; einige experimentelle Werte für Kohlendioxid sind in Tab. 2.1 gezeigt.

Tempera- tur (K)	Druck (1,013 bar)						
	0	1	10	40	60	80	100
220	2,2855	2,3035					
250	1,6885	1,6954	1,7570				
275	1,3455	1,3455	1,3470				
300	1,1070	1,1045	1,0840	1,0175	0,9675		
325	0,9425	0,9375	0,9075	0,8025	0,7230	0,6165	0,5220
350	0,8195	0,8150	0,7850	0,6780	0,6020	0,5210	0,4340
380	0,7080	0,7045	0,6780	0,5835	0,5165	0,4505	0,3855
400	0,6475	0,6440	0,6210	0,5375	0,4790	0,4225	0,3635

Tab. 2.1 *JOULE-THOMSON*-Koeffizienten μ (K/1,013 bar) für Kohlendioxid*

Wenn sich ein expandierendes Gas abkühlt, dann hat der *J.-T.*-Koeffizient einen positiven Wert; umgekehrt wird der *J.-T.*-Koeffizient negativ, wenn sich ein Gas bei einer Expansion erwärmt. Die meisten Gase zeigen bei Zimmertemperatur einen positiven *J.-T.*-Koeffizienten. Ausnahmen bilden Wasserstoff und Helium. Ersterer erwärmt sich beim Expandieren, wenn die Ausgangstemperatur über

* Nach JOHN H. PERRY, *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York 1941. Auszug aus den *International Critical Tables*, Bd. 5.

193 K liegt. Unterhalb dieser Temperatur kann er jedoch unter Ausnützung des J - T -Effekts abgekühlt werden. Allgemein nennt man die Temperatur, bei der $\mu = 0$ ist, die J - T -Inversionstemperatur. Noch niedriger als beim Wasserstoff liegt die J - T -Inversionstemperatur beim Helium (53 K); bei allen anderen Gasen liegt sie beträchtlich höher. Die J - T -Expansion ist die wichtigste Methode zur Verflüssigung von Gasen. Am Beispiel des Kohlendioxids ist hier ein allgemeines Phänomen gezeigt: Die J - T -Koeffizienten nehmen mit zunehmenden Temperaturen und Drücken ab.

12. Anwendung des I. Hauptsatzes auf ideale Gase

Eine theoretische Betrachtung des JOULE-THOMSON-Experiments müssen wir noch verschieben, bis im nächsten Kapitel der II. Hauptsatz der Thermodynamik behandelt wird. Hier kann jedoch schon gesagt werden, daß die Versuche mit einer porösen Trennwand zeigten, daß die ursprüngliche Annahme von JOULE, daß für alle Gase $(\partial U / \partial V)_T = 0$ sei, nicht streng gilt. Ein reales Gas kann einen beträchtlichen Binnendruck besitzen, was auf die Existenz von Kohäsionskräften schließen läßt. Die Energie eines realen Gases hängt also sowohl von seinem Volumen als auch von seiner Temperatur ab.

Ein *ideales Gas* können wir nun wie folgt in thermodynamischen Ausdrücken definieren:

- (1) Für den Binnendruck gilt $(\partial U / \partial V)_T = 0$.
- (2) Das Gas gehorcht der Zustandsgleichung $PV = nRT$.

Aus dem II. Hauptsatz wird sich eine thermodynamische Definition der Temperatur herleiten lassen. Wir werden dann (1) aus (2) oder auch (2) aus (1) und dem BOYLESchen Gesetz ableiten können. Die Forderung (2) genügt also schon alleine, um ein ideales Gas zu definieren.

Die innere Energie eines idealen Gases ist nur eine Funktion seiner Temperatur. Für ein ideales Gas gilt wegen (1):

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT = C_V dT; \quad C_V = dU / dT$$

Also hängt auch die Wärmekapazität eines idealen Gases nur von seiner Temperatur ab. Diese Schlußfolgerungen vereinfachen die Thermodynamik eines idealen Gases beträchtlich; viele Betrachtungen werden daher auch weiterhin am Modell eines idealen Gases angestellt. Im folgenden seien hierfür einige Beispiele gegeben.

Differenz der Wärmekapazitäten C_P und C_V :

Für ein ideales Gas vereinfacht sich [2.17] zu

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Da

$$PV = nRT,$$

gilt auch

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

und

$$C_P - C_V = nR \quad [2.19]$$

Änderung von U und H mit der Temperatur:

Für ein ideales Gas ist $dU = C_V dT$ und

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad [2.20]$$

Analog gilt wiederum für ein ideales Gas*

$$dH = C_P dT$$

und

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad [2.21]$$

Isotherm-reversible Volumenänderung:

Bei einer isothermen Volumenänderung eines idealen Gases bleibt seine innere Energie konstant. Da sowohl dT als auch $(\partial U/\partial V)_T = 0$ sind, ist

$$dU = dq - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

Mit [2.4] (I. Hauptsatz) erhalten wir

$$dq = -dw = PdV \quad (\text{rev.})$$

Durch Einsetzen von

$$P = \frac{nRT}{V}$$

* Für einen beliebigen Stoff ist bei konstantem Volumen $dU = C_V dT$ und bei konstantem Druck $dH = C_P dT$. Für ein ideales Gas sind U und H lediglich Funktionen von T ; diese Beziehungen gelten also auch dann, wenn V und P nicht konstant sind.

wird

$$\int_1^2 dq = \int_1^2 -dw = \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} \quad (\text{rev.})$$

oder

$$q = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{rev.}) \quad [2.22]$$

Da die Volumenänderung reversibel durchgeführt wurde, hat P stets seinen Gleichgewichtswert nRT/V ; die Arbeit w in [2.22] stellt also die bei einer Expansion geleistete maximale Arbeit oder die für eine Kompression benötigte minimale Arbeit dar. Aus dieser Gleichung geht auch hervor, daß die für die Kompression eines idealen Gases von 10 auf 100 atm benötigte Arbeit so groß ist wie die für eine Kompression von 1 auf 10 atm benötigte.

Adiabatisch-reversible Expansion:

Für diesen Fall gilt $dq = 0$ und $dU = dw = -PdV$. Mit $dU = C_V dT$ erhalten wir:

$$dw = C_V dT \quad (\text{rev.}) \quad [2.23]$$

Für eine begrenzte Änderung zwischen den Zuständen 1 und 2 gilt:

$$w = \int_1^2 C_V dT \quad [2.24]$$

Mit [2.23] in der Form $C_V dT + PdV = 0$ erhalten wir

$$C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0 \quad [2.25]$$

Wir integrieren in den Grenzen $T_1 \dots T_2$ und $V_1 \dots V_2$, also zwischen den Ausgangs- und Endtemperaturen und -volumina:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad [2.26]$$

Bei dieser Integration wird vorausgesetzt, daß C_V eine Konstante und nicht etwa eine Funktion der Temperatur ist.

Für das Verhältnis der Wärmekapazität C_P/C_V wird meist das Symbol γ verwendet. Wenn wir dieses Symbol einführen und außerdem nR durch $C_P - C_V$ ersetzen [2.19], dann erhalten wir:

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

Es ist also:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad [2.27]$$

Da für ein ideales Gas $\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$ ist, gilt außerdem

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad [2.28]$$

Wir sehen also, daß für die *adiabatisch-reversible Expansion* eines idealen Gases die folgende Beziehung gilt:

$$PV^\gamma = \text{const} \quad [2.29]$$

Zum Vergleich sei daran erinnert, daß für eine isotherme Expansion $PV = \text{const}$ ist.

Abb. 2.4 zeigt die zu diesen Gleichungen gehörenden Kurvenzüge. Wir sehen, daß eine bestimmte Druckverringerung im adiabatisch-reversiblen Fall eine geringere Volumenzunahme verursacht als beim isothermen. Dies rührt davon her, daß bei der adiabatischen Expansion unter Verrichtung von Volumenarbeit die Temperatur sinkt.

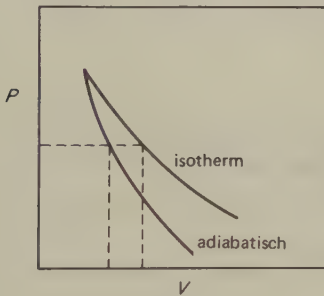


Abb. 2.4 PV -Diagramm für eine isotherme und eine adiabatisch-reversible Expansion unter Verrichtung von Volumenarbeit.

13. Rechenbeispiele für ideale Gase

Für unsere Versuche nehmen wir 1 m^3 eines monatomaren Gases von $273,15 \text{ K}$ und $10,13 \text{ bar}$; dies sind $(10/0,022414) \text{ mol} = 446,15 \text{ mol}$. Wir lassen nun das Gas auf drei verschiedene Weisen gegen einen Druck von $1,013 \text{ bar}$ expandieren und berechnen sowohl das Endvolumen als auch die hierbei verrichtete Arbeit. Die Molwärme eines monatomaren Gases beträgt unabhängig von der Temperatur $C_V^m = \frac{3}{2} R$.

Isotherm-reversible Expansion:

In diesem Fall beträgt das Endvolumen

$$V_2 = P_1 V_1 / P_2 = (10 \cdot 1/1) \text{ m}^3 = 10 \text{ m}^3$$

Die bei der Expansion verrichtete maximale Arbeit ist gleich der Wärme, die das Gas aus seiner Umgebung aufgenommen hat. Aus [2.22] folgt:

$$\begin{aligned} -w &= q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 446,15 \cdot 8,314 \cdot 273,15 \cdot \ln 10 \text{ J} \\ &= 2333 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Adiabatisch-reversible Expansion:

Das Endvolumen läßt sich mit [2.28] berechnen. Für ein monatomares Gas gilt:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

Es ist also

$$V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} \cdot V_1; \quad V_2 = 10^{3/5} \cdot 1 \text{ m}^3 = 3,981 \text{ m}^3$$

Die Endtemperatur erhalten wir mit

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

zu

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 3,981}{446,15 \cdot 8,3145} \text{ K} = 108,72 \text{ K} \\ (V \text{ in m}^3 \text{ und } R \text{ in J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \end{aligned}$$

Für einen adiabatischen Prozeß ist $q = 0$ und $\Delta U = q + w = w$.

Da C_V konstant ist, erhalten wir aus [2.20] für die Änderung der inneren Energie:

$$\Delta U = C_V \Delta T = n \frac{3R}{2} (T_2 - T_1) = -914,9 \text{ kJ}$$

Adiabatisch-irreversible Expansion unter Verrichtung von Volumenarbeit:

Für diesen Fall nehmen wir an, daß der äußere Druck plötzlich auf 1 atm reduziert wird und daß sich das Gas anschließend adiabatisch gegen diesen konstanten Druck ausdehnt. Dies ist keine reversible Expansion, wir können also [2.28] nicht anwenden. Da $q = 0$ ist, ist $\Delta U = w$. Der Wert von ΔU hängt nur vom Ausgangs- und Endzustand ab:

$$\Delta U = w = C_V(T_2 - T_1)$$

Für eine Expansion bei konstantem äußerem Druck gilt nach [1.44]:

$$-w = P_2(V_2 - V_1) = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

Wenn wir die beiden Ausdrücke für w gleichsetzen, erhalten wir:

$$-C_V(T_2 - T_1) = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

Die einzige Unbekannte hierin ist T_2 . Für ein monatomares Gas gilt

$$-\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

und

$$T_2 = \frac{2}{5} \left(\frac{3}{2} + \frac{P_2}{P_1} \right) T_1$$

Mit den Werten $T_1 = 273,15$ K, $P_1 = 10,13$ bar und $P_2 = 1,013$ bar wird $T_2 = 174,82$ K.

Diesen Wert können wir in die Gleichung für die Änderung der inneren Energie

$$\Delta U = w = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$$

einsetzen und erhalten schließlich:

$$\begin{aligned} w &= \frac{3}{2} 446,15 \cdot 8,314 (174,82 - 273,15) \text{ J} \\ &= -547,10 \text{ kJ} \end{aligned}$$

14. Thermochemie, Reaktionswärmen

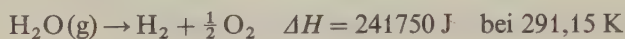
Die Thermochemie ist die Lehre von den Wärmeeffekten, die chemische Reaktionen, Auflösungsvorgänge und Phasenumwandlungen wie Schmelzen oder Ver-

dampfen begleiten. Vorgänge, die mit einer Wärmeentwicklung, also einem Wärmefluß vom System an seine Umgebung, verbunden sind, nennt man *exotherm*. Umgekehrt nennt man Vorgänge, bei denen ein System Wärme von seiner Umgebung aufnimmt, *endotherm*. Ein Beispiel für eine exotherme Reaktion ist die Verbrennung von Wasserstoff ($P = \text{const}$):



$$\Delta H = -241750 \text{ J} \quad \text{bei } 291,15 \text{ K}$$

(Der gasförmige Zustand sei im folgenden mit g, der flüssige mit l gekennzeichnet.) In diesem Fall wird die Wärme vom System abgegeben und erhält daher das negative Vorzeichen. Endotherm ist die Umkehrung dieser Reaktion, also die Zersetzung des Wasserdampfes:



Wie bei irgendeinem anderen, von Wärmeaustausch verbundenen Vorgang hängt auch bei chemischen Reaktionen die entwickelte Wärmemenge von den Bedingungen ab, unter denen die Reaktion durchgeführt wurde. Es gibt zwei Bedingungen, die besonders wichtig sind, weil sie zu Reaktionswärmen führen, die bestimmten thermodynamischen Funktionen entsprechen.

Die erste solche Bedingung ist, daß während der Reaktion das *Volumen konstant* bleibt. Nach dem I. Hauptsatz der Thermodynamik [2.3] gilt hierfür:

$$\Delta U = q_V \quad [2.30]$$

Die bei konstantem Volumen gemessene Reaktionswärme ist daher gleich der Änderung der inneren Energie ΔU des reagierenden Systems. Diese Bedingung wird ausgezeichnet approximiert, wenn man die Reaktion in einer Kalorimeterbombe durchführt.

Eine zweite wichtige Versuchsbedingung ist die des *konstanten Drucks*. Wenn wir einen Versuch unter optimalen Laboratoriumsbedingungen durchführen, dann läßt sich der Druck im Verlauf der Reaktion recht gut konstant halten. Viele Kalorimeter sind so konstruiert, daß sie bei Atmosphärendruck arbeiten. Für diesen Fall gilt nach [2.13]:

$$\Delta H = q_P \quad [2.31]$$

Die bei konstantem Druck gemessene Reaktionswärme ist gleich der Enthalpieänderung ΔH des reagierenden Systems. Es ist oft notwendig, die mit einer Kalorimeterbombe erhaltenen Werte, die unmittelbar nur ΔU liefern, zur Berechnung von ΔH zu verwenden. Aus der Definitionsgleichung [2.12] für H erhalten wir:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad [2.32]$$

Unter $\Delta(PV)$ verstehen wir die Änderung des Produktes PV im gesamten System, also die Summe der PV -Werte aller Reaktionsprodukte abzüglich der Summe der PV -Werte aller Ausgangsstoffe.

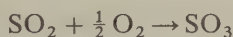
Wenn sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Produkte flüssig oder fest sind, dann ändern sich, sofern der Druck klein ist (etwa 1 bar), während der Reaktion die PV -Werte nur geringfügig. $\Delta(PV)$ ist also im Vergleich zu ΔH oder ΔU so klein, daß es vernachlässigt werden kann. Für diesen Fall ist $q_p \approx q_v^*$. Für Reaktionen bei hohen Drücken, z. B. im Erdinnern oder am Grunde des Ozeans, kann $\Delta(PV)$ jedoch auch für kondensierte Phasen beträchtliche Werte annehmen. Wenn in einer Reaktionsgleichung Gase auftreten, dann hängt der Wert von $\Delta(PV)$ von der Änderung der Molzahlen der Gase während der Reaktion ab. Nach dem Gesetz für ideale Gase gilt bei konstanter Temperatur:

$$\Delta(PV) = RT \Delta n$$

Aus [2.32] erhalten wir dann:

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n \quad [2.33]$$

Unter Δn verstehen wir die Molzahlen der gasförmigen Reaktionsprodukte, verringert um die Molzahlen der gasförmigen Ausgangsstoffe. Als Beispiel wollen wir die folgende Reaktion betrachten:



Die Reaktion soll in einer Kalorimeterbombe durchgeführt werden; für ΔU wird ein Wert von -97030 J bei 298 K bestimmt. Wie groß ist die Reaktionsenthalpie? Für die Änderung der Molzahlen gilt:

$$\Delta n = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

Es ist daher:

$$\Delta H = \Delta U - \frac{1}{2} RT$$

$$\Delta H = (-97030 - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \cdot 298) \text{ J} = -98269 \text{ J}$$

Um die bei einer bestimmten Reaktion auftretende Reaktionswärme angeben zu

* Es muß jedoch beachtet werden, daß wir nicht eine Reaktion einmal bei konstantem P und T und hernach bei konstantem V und T durchführen und zu gleicher Zeit verlangen können, daß die PVT -Werte für den Ausgangs- und Endzustand in diesen beiden Fällen gleich sind. In diesem allgemeinen Fall bekommt [2.32] die folgende Form:

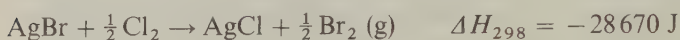
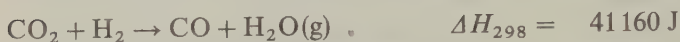
$$q_p = \Delta U_p + P \Delta V$$

oder

$$\Delta H_v = q_v + V \Delta P$$

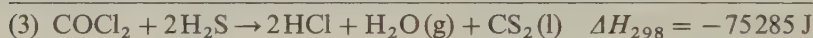
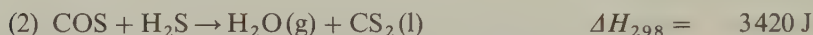
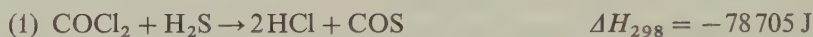
Die erste Gleichung gilt bei konstantem Druck, die zweite bei konstantem Volumen.

können, muß man die genaue Reaktionsgleichung anschreiben und für alle Reaktionsteilnehmer deren Zustände angeben; endlich muß auch die Reaktionstemperatur festgelegt werden. Da die meisten Reaktionen unter konstantem Druck durchgeführt werden, ist die gemessene Reaktionswärme gewöhnlich die Reaktionsenthalpie ΔH . Es folgen zwei Beispiele (Gase: 1,013 bar):



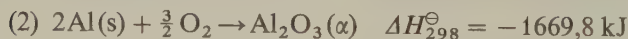
Eine unmittelbare Konsequenz des I. Hauptsatzes ist es, daß für eine beliebige chemische Reaktion ΔU oder ΔH unabhängig vom Reaktionsweg, also unabhängig von irgendwelchen möglichen Zwischenreaktionen ist. Dieses Prinzip, das zum ersten Mal 1840 von G. H. HESS aufgestellt und experimentell geprüft wurde, nennt man den *Satz der konstanten Wärmesummen*.

Unter Verwendung dieses Gesetzes ist es möglich, die Reaktionswärme einer bestimmten Reaktion, die aus irgendeinem Grund nicht direkt gemessen werden kann, auf dem Umwege über andere Reaktionen zu gewinnen. Es ist z. B.:



15. Bildungswärmen

Ein leicht zu verwirklichender Standardzustand für eine Substanz ist jener, in welchem diese Substanz bei 298,15 K und 1,013 bar stabil ist. Für Stoffe, die unter diesen Bedingungen gasförmig oder flüssig sind, braucht dieser Zustand nicht noch genauer definiert zu werden. Festkörper befinden sich im Standardzustand, wenn sie in der bei diesen Bedingungen stabilen Modifikation vorliegen. Durch ein Übereinkommen wurden nun die Enthalpien chemischer *Elemente* in ihren Standardzuständen = 0 gesetzt. Die Standardenthalpie einer beliebigen *Verbindung* ist dann die Reaktionswärme, die man bei der Bildung dieser Verbindung aus den Elementen beobachtet; sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Produkte müssen im Standardzustand vorliegen oder vorgelegen haben. In der Form thermochemischer Gleichungen schreiben wir also:



Das Symbol » \ominus « deutet an, daß es sich bei der angegebenen Reaktionswärme um die *Standardbildungsenthalpie* handelt; die absolute Temperatur wird als Indexzahl geschrieben. Thermochemische Daten werden üblicherweise als Standard-

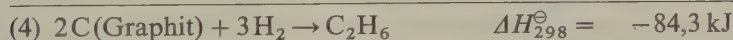
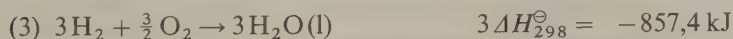
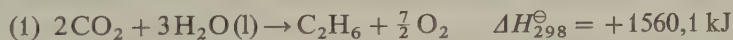
bildungsenthalpien tabelliert. Tab. 2.2 zeigt eine Auswahl von Beispielen aus einer Sammlung des National Bureau of Standards.

Mit Hilfe solcher Tabellenwerte können wir die Reaktionsenthalpie einer beliebigen Reaktion bei 298,15 K als Differenz der Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe und Produkte berechnen.

Verbindung	Zustand	ΔH_b^\ominus kJ mol ⁻¹	Verbindung	Zustand	ΔH_b^\ominus kJ mol ⁻¹
H ₂ O	g	-241,818	H ₂ S	g	-20,63
H ₂ O	l	-285,830	H ₂ SO ₄	l	-813,989
H ₂ O ₂	g	-136,32	SO ₂	g	-296,830
HF	g	-271,1	SO ₃	g	-395,72
HCl	g	-92,307	CO	g	-110,525
HBr	g	-36,40	CO ₂	g	-393,509
HI	g	+26,49	COCl ₂	g	-218,8
HIO ₃	s	-230,12	S ₂ Cl ₂	g	-18,4
NO	g	+90,25	NH ₃	g	-46,11
N ₂ O	g	+82,05	HN ₃	g	+294,1
XeF ₄	s	-261,5			

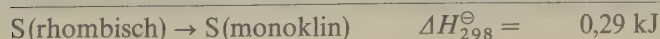
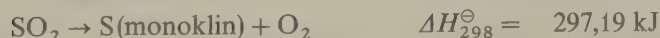
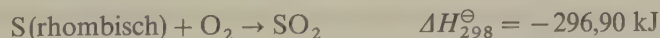
Tab. 2.2 Standardbildungsenthalpien bei 298,15 K (NBS Technical Notes 270-3); eine umfangreichere Zusammenstellung zeigt Tab. 8.2 (S. 331).

Viele unserer thermochemischen Daten wurden aus experimentell bestimmten *Verbrennungswärmen* erhalten. Wenn die Bildungswärmen aller Verbrennungsprodukte einer bestimmten Verbindung bekannt sind, dann kann die Bildungsenthalpie dieser Verbindung aus den Verbrennungswärmen berechnet werden. Es gilt z. B.:



Tab. 2.3 zeigt eine Auswahl von Bildungswärmen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, die aus Verbrennungswärmen durch F. D. ROSSINI und seine Mitarbeiter im National Bureau of Standards gemessen wurden. Standardzustand des Kohlenstoffs ist Graphit.

Tritt bei dem betrachteten Vorgang eine Phasenumwandlung auf, dann muß der thermochemischen Gleichung der Wert für die jeweilige Umwandlungsenthalpie hinzugefügt werden. Es ist z. B.:



Substanz	Formel	$\Delta H_b^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
<i>Paraffine:</i>		
Methan	CH_4	$-74,75 \pm 0,30$
Ethan	C_2H_6	$-84,48 \pm 0,45$
Propan	C_3H_8	$-103,6 \pm 0,5$
<i>n</i> -Butan	C_4H_{10}	$-124,3 \pm 0,6$
Isobutan	C_4H_{10}	$-131,2 \pm 0,6$
<i>Olefine:</i>		
Ethen	C_2H_4	$52,58 \pm 0,28$
Propen	C_3H_6	$20,74 \pm 0,46$
Buten-1	C_4H_8	$1,60 \pm 0,75$
cis-Buten-2	C_4H_8	$-5,81 \pm 0,75$
trans-Buten-2	C_4H_8	$-9,78 \pm 0,75$
2-Methylpropen	C_4H_8	$-13,41 \pm 1,25$
<i>Acetylene:</i>		
Acetylen	C_2H_2	$226,9 \pm 1,0$
Methylacetylen	C_3H_4	$185,4 \pm 1,0$

Tab. 2.3 Bildungsenthalpien gasförmiger Kohlenwasserstoffe
(aus Verbrennungswärmen).

16. Experimentelle Thermochemie*

Einer der Meilensteine in der Entwicklung der Thermochemie war die Publikation von LAVOISIER und LAPLACE *Sur la Chaleur* (1780). Sie beschrieben einen Eiskalorimeter, in dem die durch einen bestimmten Vorgang erzeugte Wärme durch die abgeschmolzene Eismenge gemessen wurde. Auf diese Weise bestimmten sie die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs: »One ounce of carbon in burning melts six pounds and two ounces of ice«. Dieses Ergebnis entspricht einer Verbrennungsenthalpie von $-413,6 \text{ kJ/mol}$; als genauester Wert gilt heute $-393,5 \text{ kJ/mol}$. LAVOISIER und LAPLACE bestimmten auch die von einem Meerschweinchen an das Kalorimeter abgegebene Wärme und verglichen sie mit dem Betrag an »dephlogistierter Luft« (Sauerstoff), die von dem Tier verbraucht wurde. Aus ihrem Versuchsergebnis schlossen sie darauf, daß *Atmung eine Verbrennung darstellt, sicherlich eine sehr langsame, aber andererseits vollständige, ähnlich der des Kohlenstoffs. Sie findet im Innern der Lungen statt, aber ohne daß sichtbares Licht ausgestrahlt würde, da der Feuerstoff bei seiner Freisetzung bald von der Feuchtigkeit dieser*

* Beschreibungen kalorimetrischer Geräte und Methoden finden sich in den Publikationen der Abteilung »Thermodynamik« im National Bureau of Standards: *J. Res. NBS* 6 (1931) 1; 13 (1934) 469; 27 (1941) 289. Wohl die beste allgemeine Behandlung der experimentellen Kalorimetrie lieferte J. M. STURTEVANT in *Physical Methods of Organic Chemistry* (3. Auflage), Band 1, Teil 1, 523–654 (Hrsg. A. WEISSBERGER, Interscience, New York 1959).

Organe absorbiert wird. Die bei dieser Verbrennung entwickelte Wärme wird auf das die Lungen durchströmende Blut übertragen und so auf den ganzen Körper verteilt.

Die Kalorimetrie war stets eines der exaktesten Gebiete der physikalischen Chemie, und ein enormes Maß an experimenteller Kunst wurde der Konstruktion von Kalorimetern gewidmet*. Die Messung von Reaktionswärmen besteht aus zwei Teilaufgaben:

1. Sorgfältige Bestimmung des chemischen Vorganges (insbesondere seiner Stöchiometrie), der die zu messende Veränderung im Kalorimeter hervorruft.
2. Messung des Betrages an elektrischer Energie, der für genau dieselbe Veränderung im Kalorimeter notwendig ist.

Die Kalorimetervariable ist meist die Temperatur. (Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das Eiskalorimeter nach LAVOISIER und LAPLACE.) Zur Eichung eines Kalorimeters benützt man elektrische Energie, da sie mit höchster Genauigkeit bestimmt werden kann. Wenn man eine Potentialdifferenz E (Volt) an einen Widerstand R (Ohm) legt und den Strom über einen Zeitraum von t (s) fließen läßt, beträgt die freigesetzte Energie $E^2 t/R (= QE)$ Joule. Zur Ermittlung der Wärmekapazität einer Substanz mißt man die Menge an elektrischer Energie, die eine bestimmte Temperaturerhöhung hervorruft.

Abb. 2.5 zeigt schematisch ein Kalorimeter, das vom National Bureau of Standards für die Messung von Verbrennungswärmen entwickelt wurde. Das Kalorimeter verwendet eine Verbrennungsbombe der Art, die von BERTHELOT 1881 erfunden wurde. Man verbrennt die Probe vollständig in Sauerstoff von 25 atm Druck; der Sauerstoffdruck kann, falls erforderlich, noch gesteigert werden. Das Kalorimeter wird unter isothermen Bedingungen betrieben, wobei die Temperatur des Mantels durch einen besonderen Thermoregulator innerhalb von $0,005^\circ\text{C}$ konstant gehalten wird. Die Temperatur des Kalorimeters selbst mißt man mit einem Platinwiderstandsthermometer.

Um die Verbrennungswärme einer Substanz zu bestimmen, wägen wir eine kleine Probe der Substanz in einem Platintiegelchen möglichst genau. Flüchtige Substanzen schmilzt man zuvor in eine Glasampulle ein. Der Tiegel wird in die Bombe eingesetzt; hernach verschraubt man den Deckel und füllt die Bombe mit Sauerstoff. Zur Zündung des Inhalts verwendet man einen elektrisch beheizten Eisendraht; die hierbei zusätzlich dem System zugeführte Wärme muß natürlich berücksichtigt werden.

Die Mehrzahl der tabellierten Bildungswärmen organischer Substanzen wurden aus Verbrennungswärmen ermittelt. Mit der hier geschilderten Methode erreicht man eine Genauigkeit von etwa $0,2^0_{/00}$ (200 ppm). Die so erhaltenen Werte für ΔU müssen mit [2.32] in Werte von ΔH umgerechnet werden (Tab. 2.3).

Wichtige Voraussetzungen für die genaue Bestimmung des ΔH einer chemischen Reaktion sind die Reinheit der Ausgangsstoffe und die genaue Analyse der Reak-

* G. T. ARMSTRONG, *J. Chem. Ed.* 41 (1964) 297, *The Calorimeter and Its Influence on the Development of Chemistry*.

tionsprodukte. Diese Voraussetzungen lassen sich relativ einfach erfüllen, wenn die zu untersuchende Verbindung nur C, H, O und N enthält. In diesem Falle entstehen als Verbrennungsprodukte nur CO_2 , H_2O und N_2 . Bei Schwefel-, Halogen- oder Metallverbindungen kann eine uneinheitliche, nichtstöchiometrische Verbrennung zu beträchtlichen Fehlern führen. In gewissen Fällen muß auch die auftretende Lösungswärme berücksichtigt werden; so erhalten wir bei Stoffen, in deren Verbrennungsprodukten H_2O und SO_3 auftreten, je nach

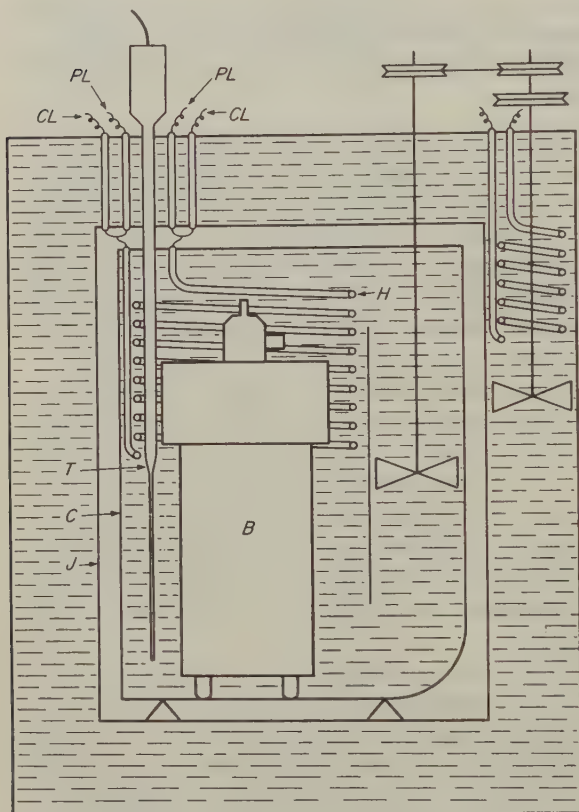


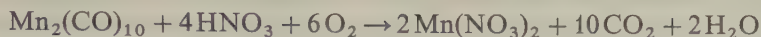
Abb. 2.5 Bombenkalorimeter des National Bureau of Standards.

B: Bombe,
H: Heizspirale,
C: Kalorimetergefäß,
T: Widerstandsthermometer,
J: Wassermantel,
CL: Stromzufuhr,
PL: Spannungsabgriff.

deren relativem Verhältnis unterschiedliche Werte für das gesamte ΔH , da die Lösungswärme des SO_3 in H_2O stark von der Verdünnung, also von der relativen Menge von SO_3 und H_2O abhängt. Ein Teil dieser Schwierigkeiten läßt sich durch ein Kalorimeter mit rotierender Bombe vermeiden, bei dem der Inhalt der Bombe durchgerührt wird.* Durch die rotierende Bombe wurde der Bereich zuverlässiger thermochemischer Messungen beträchtlich erweitert. So wurde die folgende Reaktion in der Weise untersucht, daß zunächst das Metallcarbonyl in

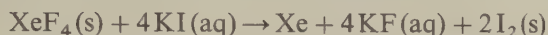
* W. D. GOOD, D. W. SCOTT, G. WADDINGTON, *J. Phys. Chem.* 60 (1950) 1080; W. HUBBARD et al., *ibid.* 65 (1961) 1168.

Sauerstoff verbrannt wurde; die Oxidationsprodukte wurden anschließend in HNO_3 gelöst:



Aus den bekannten Bildungsenthalpien des $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, CO_2 , H_2O und HNO_3 läßt sich die Bildungsenthalpie des Carbonyls berechnen.

Wenn sich die zu bestimmende Reaktionsenthalpie nicht auf eine Verbrennung bezieht, dann sprechen wir von *Reaktionskalorimetrie*. Ein interessantes Beispiel ist die Bestimmung der Bildungsenthalpie von XeF_4 nach folgender Gleichung:



Die Standardbildungsenthalpie ergab sich zu $\Delta H_{298}^\ominus(\text{XeF}_4) = -251 \text{ kJ}$.

17. Wärmeleitungskalorimeter

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Kalorimeter waren im wesentlichen *adiabatisch*, da ihre Konstruktion den Wärmeübergang zwischen Reaktions-

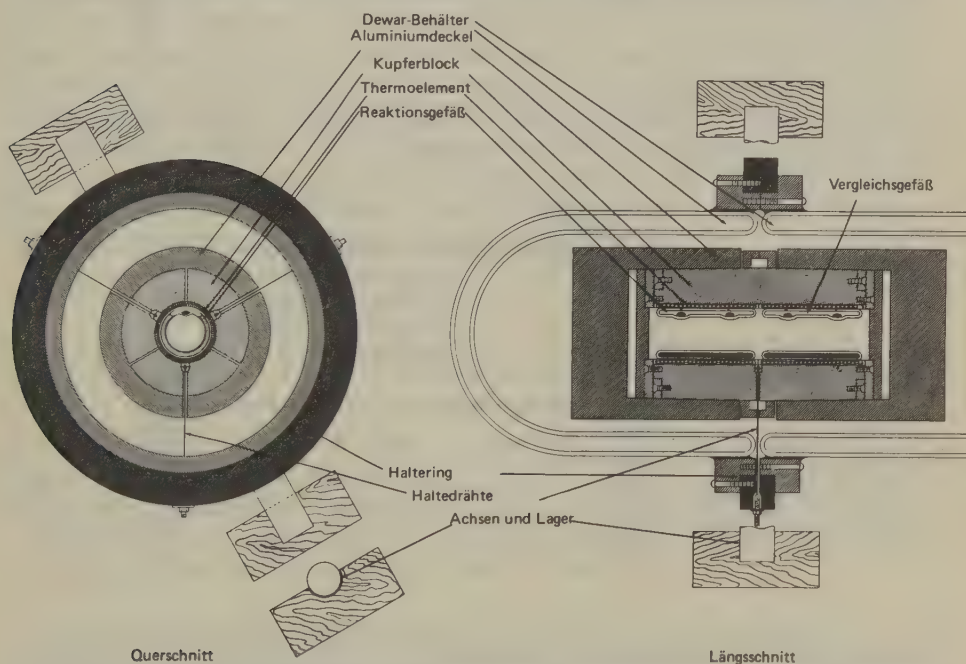


Abb. 2.6 Wärmestoß- (heatburst)-Kalorimeter nach T. H. Benzinger (Konstruktion von Beckman Instrument Company).

gefäß und Umgebung auf ein Minimum reduzieren soll. Wenn man jedoch einen Wärmefluß vom reagierenden System auf seine Umgebung zuläßt und trägheitsarme Thermoelemente für die Messung des Temperaturverlaufs (und seiner zeitlichen Änderung) zwischen Reaktionsgefäß und Umgebung verwendet, dann ergibt die Integration der Thermospannung/Zeit-Kurven der Thermoelemente die insgesamt übertragene Wärmemenge. Kalorimeter dieser Art nennt man *Wärmeleitungs-kalorimeter*. Sie können für Reaktionen sowohl in geschlossenen als auch für solche in fließenden Systemen verwendet werden. Meist sind sie als Doppel-

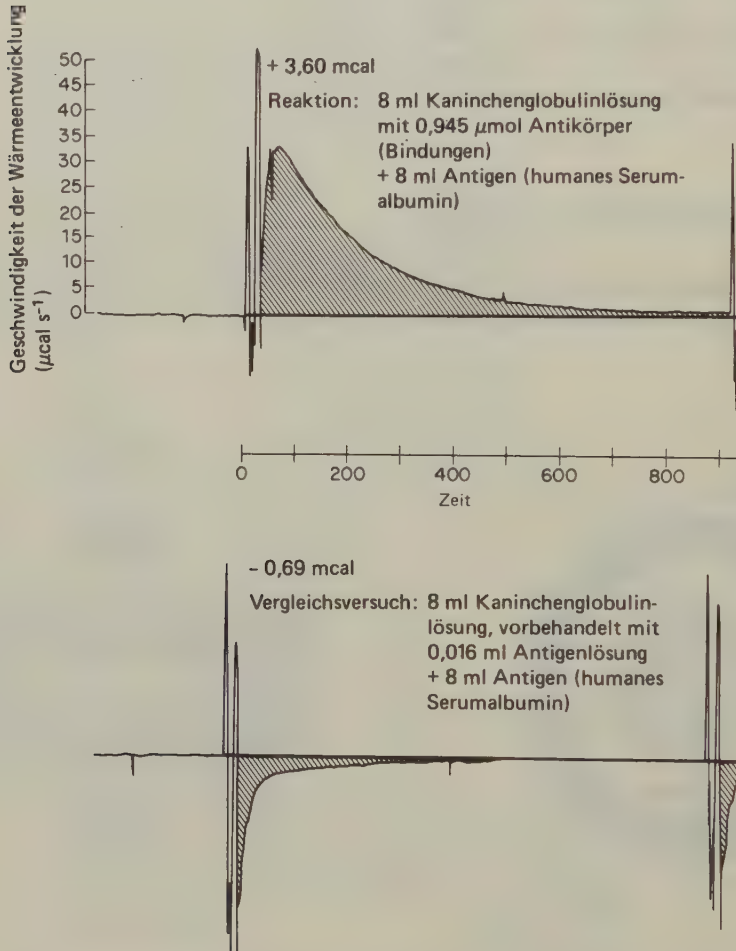


Abb. 2.7 Messung der Reaktionsenthalpie ΔH einer immunchemischen Reaktion. Oben: Spezifische Antigen-Antikörper-Reaktion. Unten: Wärmeentwicklung nach der Entfernung eines spezifischen Antikörpers durch vorhergehende Reaktion mit einer kleinen Menge Antigen. (Zeitskala in Sekunden.)

kalorimeter konstruiert, bei denen die Wärmeübertragung aus dem Reaktionsgefäß kontinuierlich durch Wärmeübertragung aus einem Vergleichsgefäß ausgeglichen wird.

Abb. 2.6 zeigt ein von BENZINGER und KITZINGER* konstruiertes Kalorimeter für die Untersuchung biochemischer Reaktionen nach der Methode des Wärmestoßes (*heatburst calorimetry*). Die Anwendung dieser Methode auf die Messung der Reaktionsenthalpie für eine Antigen-Antikörper-Reaktion zeigt Abb. 2.7. Der gesamte Temperaturanstieg betrug lediglich 10^{-5} K; die gemessene Wärme betrug $-1,21 \cdot 10^{-2}$ J. Dies entspricht einem Betrag von $-30,5$ kJ/mol Antikörper. Wesentlich einfacher war die Messung der Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP):



Die Standardenthalpie dieser Reaktion wurde zu $\Delta H_{298}^{\ominus} = -22,2$ kJ bei pH 7,0 bestimmt.

Das Wärmeleitungskalorimeter läßt sich gut für fließende Systeme verwenden, bei denen die reagierenden Stoffe im Kalorimeter gemischt werden. Interessante biochemische Untersuchungen wurden so von J. M. STURTEVANT et al.** durchgeführt. Als Beispiel möge die Ribonuclease dienen, welche die hydrolytische Spaltung der Ribonucleinsäure (RNA) katalysiert. Das Protein besteht aus 124 Aminosäureeinheiten und kann zwischen den Einheiten 20 und 21 gespalten werden. Hierbei bildet sich S-Ribonuclease und das »S-Peptid«. Sturtevant und Hearn bestimmten das ΔH für die Kombination von S-Ribonuclease und S-Peptid bei verschiedenen Temperaturen; hieraus lassen sich, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, die Entropie und die freie Enthalpie (ΔS und ΔG) der Reaktion bestimmen. Durch kalorimetrische Messungen lassen sich also die grundlegenden thermodynamischen Größen ermitteln. Im speziellen Fall der Ribonuclease führte die Messung dieser Größen zu einem besseren Verständnis der Natur der Bindung zwischen Proteinmolekeln.

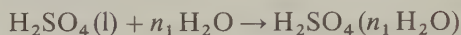
18. Lösungs- und Verdünnungswärmen

Beim Herstellen binärer homogener Systeme (*Lösungen*) treten in der Regel thermische Effekte auf. Den chemischen Effekten (z. B. Ladungsübertragung) überlagern sich physikalische (Auflösung des Molekelverbands des Solvendums, Solvatisierung). Der insgesamt zu beobachtende Wärmefluß ergibt sich als Summe der (endothermen oder exothermen) Einzelsvorgänge.

* *Methods of Biochemical Analysis* 8 (1960) 309.

** J. M. STURTEVANT, *Flow Calorimetry, Fractions* (Beckman Instruments Co.) 1969, No. 1, S. 1;
J. M. STURTEVANT und P. A. LYONS, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 201;
R. W. MENKINS et al., *Biochemistry* 8 (1969) 1874.

Als einfaches Beispiel für die Diskussion von Lösungs- und Verdünnungswärmen wählen wir die Herstellung einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure. Für die Änderung, die mit der Zugabe von 1 Mol Schwefelsäure zu n_1 Molen Wasser verknüpft ist, können wir schreiben:



Die auf 1 Mol H_2SO_4 bezogene Lösungsenthalpie ΔH_s nennen wir die *integrale Lösungsenthalpie*; sie hängt von der Anzahl der Mole H_2O ab, in denen wir das eine Mol H_2SO_4 lösen. Für die Molenbrüche der Komponenten in unserer Mischung gilt:

$$X_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{n_1 + 1} \quad \text{und} \quad X_1(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_1}{n_1 + 1}$$

Tab. 2.4 zeigt die gemessenen Werte von ΔH_s für verschiedene Werte von n_1 . Mit zunehmendem Wert von n_1 – mit zunehmender Verdünnung der Lösung – nimmt der Wert von $\Delta H_s/\text{mol H}_2\text{SO}_4$ zu, bis ein Grenzwert von $\Delta H_s = -96,19 \text{ kJ/mol}$ erreicht wird. Diesen nennt man die *integrale Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung*. Wenn man die Werte für ΔH_s gegen n_1/n_2 , also gegen das Verhältnis von H_2O zu H_2SO_4 abträgt, dann erhält man die in Abb. 2.8 gezeigte Kurve.

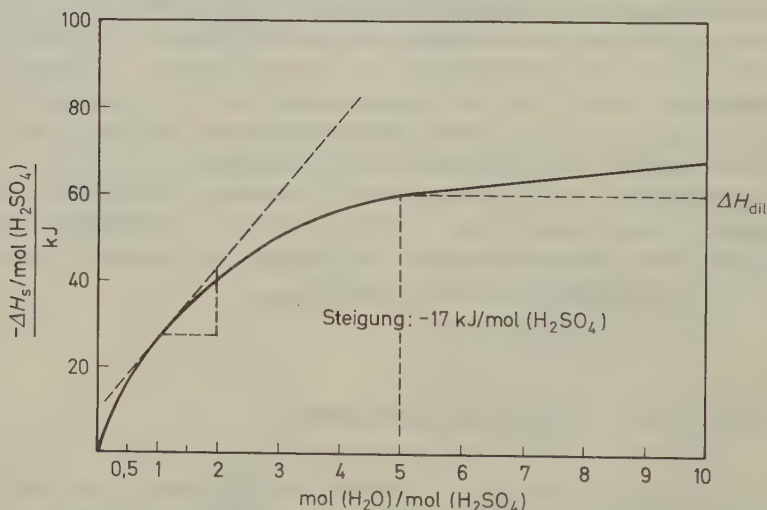
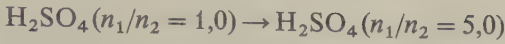


Abb. 2.8 Integrale Lösungsenthalpie für H_2O in H_2SO_4 in Abhängigkeit vom Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Die Steigung der Kurve bei einer bestimmten Zusammensetzung liefert die differentielle molare Lösungsenthalpie ΔH_1 für H_2O in H_2SO_4 . Für $n_1/n_2 = 1$ ist $\Delta H_1 = -17 \text{ kJ/mol}$. $\Delta H_{\text{dil}} (5 \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{ mol H}_2\text{O je mol H}_2\text{SO}_4) = -9 \text{ kJ/mol}$.

Die Differenz zwischen den integralen Lösungsenthalpien zweier Lösungen verschiedener Konzentration nennt man die *Verdünnungsenthalpie*. Nach Tab. 2.4 ist z. B. für



oder



$$\Delta H_{\text{dil}} = -29,96 \text{ kJ/mol H}_2\text{SO}_4$$

n_1/n_2 mol H ₂ O/mol H ₂ SO ₄	$-\Delta H_s(298,15 \text{ K})$ kJ/mol H ₂ SO ₄
0,5	15,73
1,0	28,07
1,5	36,90
2,0	41,92
5,0	58,03
10,0	67,03
20,0	71,50
50,0	73,35
100,0	73,97
1 000,0	78,58
10 000,0	87,07
100 000,0	93,64
∞	96,19

Tab. 2.4 Integrale Lösungsenthalpien für die Reaktion
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) + n_1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(n_1 \text{H}_2\text{O})$.

Die Bezeichnung »integrale Lösungsenthalpie« ergibt sich aus der Summierung aller Werte von ΔH bei der allmählichen Zugabe des Solvendums zum Solvens, bis schließlich die gewünschte Konzentration von einem Mol Solvendum auf n_1 Mole Solvens erreicht ist.

Wir wollen nun die Enthalpieänderung messen, die sich bei Zugabe von 1 Mol H_2O zu einer Mischung aus n_1 Molen H_2O und n_2 Molen H_2SO_4 ergibt. Offenbar hängt die Enthalpieänderung in diesem Fall von der gewünschten Endkonzentration ab; wir schreiben daher ΔH als Funktion von n_1 und n_2 : $\Delta H_1(n_1, n_2)$. Die Größe ΔH_1 nennen wir die *differentielle Lösungsenthalpie* des Wassers für die angegebene Endkonzentration. Natürlich können wir nicht H_2O in einer Mischung aus H_2SO_4 und H_2O lösen, ohne daß die Zusammensetzung der Lösung verändert wird; wir müssen die differentielle Lösungsenthalpie daher als den Grenzwert $\Delta H/\Delta n_1$ bei konstantem n_2 definieren, wenn $\Delta n_1 \rightarrow 0$. Es ist daher

$$\Delta H_1 = \lim_{\Delta n_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta n_1} \right)_{n_2} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)_{n_2} \quad [2.34]$$

Die Steigung der Kurve in Abb. 2.8 (integrale Lösungsenthalpien gegen n_1/n_2) liefert uns also für eine beliebige Zusammensetzung n_1/n_2 die differentielle Lösungsenthalpie ΔH_1 für diesen Punkt.

Der Zusammenhang zwischen der integralen und differentiellen Lösungsenthalpie kann folgendermaßen gezeigt werden. Das integrale ΔH hängt von der Anzahl der Mole n_1 und n_2 beider Komponenten ab:

$$\Delta H_s = \Delta H_s(n_1, n_2)$$

Für eine Änderung bei konstantem T und P gilt daher:

$$d(\Delta H_s) = \left(\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 \quad [2.35]$$

Die partielle Ableitung $\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_1} = \Delta H_1$ ist die differentielle Lösungswärme der Komponente 1. Analog ist $\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_2} = \Delta H_2$ die differentielle Lösungswärme der Komponente 2. Es ist also nach [2.35]:

$$d(\Delta H_s) = \Delta H_1 dn_1 + \Delta H_2 dn_2 \quad [2.36]$$

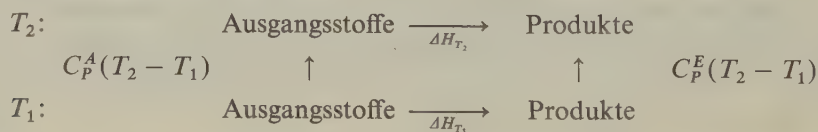
Durch Integrieren bei konstanter Zusammensetzung ($\Delta H_1, \Delta H_2 = \text{const}$) erhalten wir:

$$\Delta H_s = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 \quad [2.37]$$

Aus dieser Beziehung können wir ΔH_1 berechnen, wenn wir ΔH_2 und ΔH_s kennen. Andere Methoden zur Bestimmung von ΔH_1 und ΔH_2 werden wir in Kapitel 7 kennenlernen.

19. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie

Manchmal können wir das ΔH einer Reaktion nur bei *einer* Temperatur messen, wollen es aber für eine andere Temperatur wissen. Diese Situation wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



Diesem Diagramm liegt zugrunde, daß die Molwärmen C_p über den betrachteten Temperaturbereich konstant sind. C_P^A bedeutet die Summe der Molwärmen für alle Ausgangsstoffe in der stöchiometrischen Reaktionsgleichung; analog bedeutet C_P^E die Summe der Molwärmen der Produkte. Nach dem I. Hauptsatz

muß nun sein:

$$\Delta H_{T_1} + C_P^E(T_2 - T_1) = C_P^A(T_2 - T_1) + \Delta H_{T_2}$$

oder

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = (C_P^E - C_P^A)(T_2 - T_1) \quad [2.38]$$

Wenn wir die Differenz der Molwärmen der Produkte und Ausgangsstoffe mit ΔC_P bezeichnen, dann erhält [2.38] die folgende Form:

$$\frac{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}}{T_2 - T_1} = \Delta C_P \quad [2.39]$$

Wenn wir die Differenz der Molwärmen der Produkte und Ausgangsstoffe mit ΔC_P bezeichnen, dann erhält [2.38] die folgende Form:

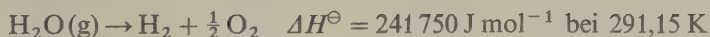
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V \quad [2.40]$$

Diese Gleichungen wurden zuerst von G. R. KIRCHHOFF im Jahr 1858 erhalten. Der KIRCHHOFFSche Satz läßt sich folgendermaßen in Worten ausdrücken:

Die Differenz der Reaktionsenthalpien einer Reaktion, welche einmal bei T_1 und einmal bei T_2 durchgeführt wird, ist gleich der Differenz der Molwärmen von Produkten und Ausgangsstoffen, multipliziert mit der Differenz der beiden Reaktionstemperaturen.

Der KIRCHHOFFSche Satz enthält insofern eine unzulässige Vereinfachung, als die Molwärmen ihrerseits eine Funktion der Temperatur sind. Dies läßt sich, meist mit hinreichender Genauigkeit, dadurch berücksichtigen, daß man den Mittelwert der Molwärme über dem betrachteten Temperaturbereich einsetzt.

Als praktisches Beispiel für die Verwendung von [2.39] wollen wir die folgende Reaktion betrachten:



Welchen Wert würde ΔH^\ominus bei 298,15 K haben?

Wegen der kleinen Temperaturdifferenz können wir die Werte von C_P als konstant ansehen:

$$C_P(\text{H}_2\text{O}) = 33,56; \quad C_P(\text{H}_2) = 28,83; \quad C_P(\text{O}_2) = 29,12 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

Es ist also:

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= C_P(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_P(\text{O}_2) - C_P(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (28,83 + \frac{1}{2} \cdot 29,12 - 33,56) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 9,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Diesen Wert setzen wir in [2.39] ein:

$$\frac{\Delta H_{298}^{\ominus} - 241\,750}{298 - 291} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 9,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = 241\,819 \text{ J mol}^{-1}$$

Um bei der Integration von [2.40] genauere Werte zu erhalten, brauchen wir Ausdrücke für die Molwärmen der Ausgangsstoffe und Endprodukte über den interessierenden Temperaturbereich.

Die experimentell bestimmten Werte für die Molwärmen lassen sich durch eine Exponentialreihe ausdrücken, in der die Temperatur in den additiven Gliedern mit zunehmend höheren Exponenten auftritt:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad [2.41]$$

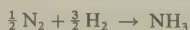
Einige Zahlenwerte der Konstanten für verschiedene Gase sind in Tab. 2.5 gezeigt. Solche Gleichungen, bei denen man sich mit drei additiven Termen begnügt, geben die experimentellen Werte in einem Temperaturbereich von 273 ... 1500 K innerhalb einer Toleranz von 0,5% wieder. Wenn man diesen Reihenausdruck für C_p in [2.40] einsetzt*, läßt sich die Integration durchführen.

Gas	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^7$
	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$
H ₂	29,07	-0,836	20,1
O ₂	25,72	12,98	-38,6
Cl ₂	31,70	10,14	-2,72
Br ₂	35,24	4,075	-14,9
N ₂	27,30	5,23	-0,04
CO	26,86	6,97	-8,20
HCl	28,17	1,82	15,5
HBr	27,52	4,00	6,61
H ₂ O	30,36	9,61	11,8
CO ₂	26,00	43,5	-148,3
Benzol	-1,71	326,0	-1100
<i>n</i> -Hexan	30,60	438,9	-1355
CH ₄	14,15	75,5	-180

Tab. 2.5 Zahlenwerte der Konstanten a , b und c zur Berechnung der Molwärme von Gasen zwischen 273 K und 1500 K [nach H. M. SPENCER, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1858 sowie SPENCER und JUSTICE, *ibid.* 56 (1934) 2311] nach der Beziehung:

$$C_p = (a + bT + cT^2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

* Für das ΔC_p der Ammoniaksynthese



gilt zum Beispiel:

$$\Delta C_p = C_p(\text{NH}_3) - \frac{3}{2} C_p(\text{N}_2) - \frac{3}{2} C_p(\text{H}_2)$$

Für die Änderung der Standardenthalpie bei konstantem Druck gilt nun:

$$\begin{aligned} d(\Delta H^\ominus) &= \Delta C_p dT = (A + BT + CT^2 + \dots) dT \\ \Delta H_T^\ominus &= \Delta H_0^\ominus + AT + \frac{1}{2} BT^2 + \frac{1}{3} CT^3 + \dots \end{aligned} \quad [2.42]$$

Hierin sind $A, B, C \dots$ die Summen der einzelnen Werte für $a, b, c \dots$ in [2.41]. Die Größe ΔH_0^\ominus ist die Integrationskonstante (Rechenbeispiel s. S. 343 f.).

Es ist $\Delta C_p = (C_p)_2 - (C_p)_1 = a_2 - a_1 + (b_2 - b_1)T + (c_2 - c_1)T^2 + \dots$

Wir setzen $A = a_2 - a_1, B = b_2 - b_1$ und $C = c_2 - c_1$.

Da ΔC_p die Differenz der molaren Wärmekapazitäten vom Ausgangs- und Endprodukt ist, bezeichnet der Index 1 den Ausgangsstoff und der Index 2 das Produkt.

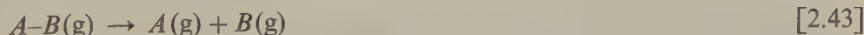
Mit einer Messung von ΔH^\ominus bei einer beliebigen, aber bekannten Temperatur T können wir also die Konstante ΔH_0^\ominus in [2.42] bestimmen. Hiermit können wir wiederum ΔH^\ominus (innerhalb des Geltungsbereiches der Gleichung für die Wärmekapazität) bei irgendeiner anderen Temperatur berechnen.

Mittlerweile stehen ausführliche Enthalpietabellen zur Verfügung, die $H_T - H_0$ als Funktion von T über einen großen Temperaturbereich angeben. Bei Verwendung dieser Tabellen wird bei der Berechnung von Werten für ΔH_T^\ominus ein direkter Bezug zu den Molwärmen unnötig.

20. Bindungsenthalpien

Seit den grundlegenden Untersuchungen von VAN'T HOFF haben die Chemiker danach getrachtet, Struktur und Eigenschaften von Molekeln durch Bindungen und Bindungsenergien zwischen Atomen auszudrücken. In vielen Fällen ist es in guter Annäherung möglich, die Bindungsenthalpie einer Molekel als additive Eigenschaft der Bindungen auszudrücken, die den Molekelverband zusammenhalten. Diese Formulierung hat zur Vorstellung der *Bindungsenergie* und *Bindungsenthalpie* geführt.

Wir betrachten als Beispiel eine Reaktion, bei der die Bindung in der Molekel $A-B$ gebrochen wird:



Die *Bindungsenergie* $A-B$ wurde nun von verschiedenen Autoren unterschiedlich definiert:

- (a) Die *Energieänderung* ΔU_0^\ominus beim absoluten Nullpunkt.
- (b) Die *Enthalpieänderung* ΔH_0^\ominus beim absoluten Nullpunkt.
- (c) Die *Enthalpieänderung* ΔH_{298}^\ominus bei 298,15 K.

Die ersten beiden Definitionen haben Bedeutung bei der Diskussion von Molekelstrukturen; bei der Berechnung der Dissoziationsenergien von Molekeln bezieht

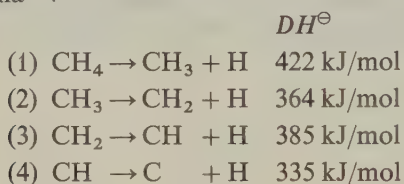
man sich oft auf spektroskopische Daten. Die letzte Definition ist gebräuchlicher im Zusammenhang mit thermochemischen Daten und bei der Berechnung von Reaktionsenthalpien. Bei unseren eigenen Diskussionen verwenden wir die Definition (c) und bedienen uns dabei der von BENSON* vorgeschlagenen Bezeichnung.

Demnach ist die *Bindungsenthalpie* (Dissoziationsenergie) $DH^\ominus (A-B)$ der Bindung $A-B$ definiert als die Reaktionsenthalpie ΔH_{298}^\ominus der Reaktion [2.43].

Die Spezies A und B in [2.43] können Atome, aber auch Molekelbruchstücke, zum Beispiel Radikale, sein. Die Bindungsenthalpie DH^\ominus der $C-C$ -Bindung im Ethan wäre z. B. das ΔH_{298}^\ominus der Reaktion



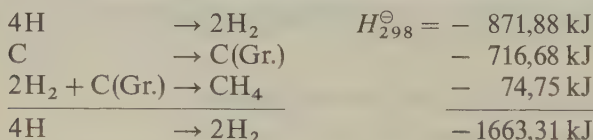
Der Wert für die Bindungsenthalpie hängt nicht nur von der Natur der betrachteten Bindung, sondern auch von der intramolekularen Nachbarschaft der Bindung in der betreffenden Molekel ab. Wenn wir z. B. von einer Methanmolekel die Wasserstoffatome einzeln entfernen, dann erhalten wir das folgende Reaktionsschema**:



Aus dieser Zusammenstellung sehen wir, daß für jede einzelne dieser Dissoziationsreaktionen eine andere Energie notwendig ist. Besonders stabil sind die ursprüngliche CH_4 -Molekel und das Methylen.

Für viele Zwecke würde uns eine viel einfachere Information genügen. Die vier $C-H$ -Bindungen im Methan sind äquivalent. Wenn wir uns vorstellen, daß ein Kohlenstoffatom mit vier Wasserstoffatomen unter Bildung von Methan reagiert, muß $1/4$ der gesamten Reaktionswärme der Durchschnittsenergie einer $C-H$ -Bindung im Methan entsprechen.

Um die Bindungsenthalpien zu berechnen, gehen wir nicht von der Standardbildungsenthalpien der Molekeln, sondern von den atomaren Bildungsenthalpien aus (Ausgangsstoffe im atomaren Zustand). Mit dem Heßschen Satz erhalten wir dann für die atomare Standardbildungsenthalpie des Methans:



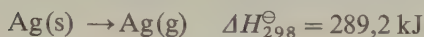
* S. BENSON, *J. Chem. Ed.* 42 (1965) 502.

** Bindungsenthalpien in Radikalen können z. B. flammenspektroskopisch oder massenspektrometrisch bestimmt werden.

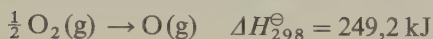
Hieraus berechnet sich die mittlere C—H-Bindungsenthalpie im Methan zu $-415,83 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Würden wir für alle Elemente die »Atomisierungswärmen« kennen, dann könnten wir hieraus die Bindungsenthalpien beliebiger Molekeln aus deren Standardbildungswärme berechnen. In den meisten Fällen ist es nicht zu schwierig, die Bildungswärmen für den atomaren Zustand der Elemente (monatomare Gase) zu erhalten. Da die meisten Metalle im gasförmigen Zustand monatomar sind, ist ihre atomare Bildungsenthalpie ΔH in der Regel identisch mit ihrer Sublimationswärme.

Es ist z. B.:



In anderen Fällen können die Atomisierungsenthalpien aus den Dissoziationsenthalpien diatomarer Gase erhalten werden:



In einigen wenigen Fällen war es allerdings extrem schwierig, die Atomisierungswärmen zu bestimmen. Geradezu notorisch ist der Fall des Kohlenstoffs. Die Berechnung aller Bindungsenthalpien organischer Molekeln hängt von der Sublimationswärme des Graphits ab:



Bis zum heutigen Tage sind sich nicht alle Forscher einig über den korrekten Wert; der zuverlässigste Wert für die Sublimationsenthalpie des Graphits scheint jedoch zu sein

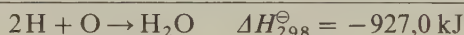
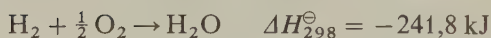
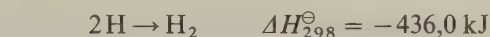
$$\Delta H_{298}^{\ominus} = 716,68 \text{ kJ}$$

Tab. 2.6 zeigt einige Standardbildungsenthalpien von Atomen aus den Elementen (*Atomisierungsenthalpien*). Diese Werte geben an, welche Enthalpie aufgebracht werden muß, um ein Element aus seinem Standardzustand in den atomaren Zustand (freie Atome) überzuführen.

Mit den Atomisierungsenthalpien lassen sich Standardbildungsenthalpien von Stoffen (Elementen oder Verbindungen) in ihren Standardzuständen aus freien Atomen berechnen. Wir beachten dabei, daß die Bildungsenthalpien freier homonuklearer Molekeln aus den Atomen gleich dem doppelten Wert der zugehörigen Atomisierungswärme mit umgekehrtem Vorzeichen sind. Für die Standardbildungsenthalpie von 1 mol Wasserdampf gilt:

Element	$\Delta H_{298}^{\ominus}/\text{kJ}$	Element	$\Delta H_{298}^{\ominus}/\text{kJ}$
H	217,97	F	78,99
Li	161,5	Cl	121,68
Na	108,2	Br	111,88
K	89,62	I	106,84
Rb	82,01	P	314,6
Cs	78,24	Fe	404,5
B	571,1	Co	428,4
C (Gr.)	716,68	Ni	425,1
Si	455,6	Ru	650,6
N	472,2	Rh	556
O	249,17	Pd	376
S (rh.)	277,0	Os	787
Hg	60,84	Ir	669
		Pt	565,7

Tab. 2.6 Standardenthalpien für die Überführung von Elementen in 1 mol Atome (nach dem *NBS Circular 500* und den *NBS Technical Notes 270-1* und *270-2*).



Diese atomare Bildungswärme des Wassers ist zugleich auch die Bildungsenthalpie für 2 OH-Bindungen. Die OH-Bindungsenthalpie in gasförmigem Wasser ist demnach $DH^{\ominus} = 927,0/2 = 463,5 \text{ kJ}$. Man beachte, daß die OH-Bindungsenthalpie und die Dissoziationsenthalpie des Wassers ($\text{HOH} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$) verschieden sind; letztere beträgt 498 kJ.

Aus spektroskopischen Daten (17-10) erhält man die Bindungsenergie ΔU_0^{\ominus} . Mit diesem Wert läßt sich wiederum die Standardbildungsenthalpie ΔH_{298}^{\ominus} berechnen. Nach [2.33] wird für $\Delta n = 0$ $\Delta H_0^{\ominus} = \Delta U_0^{\ominus}$; mit [2.38] erhalten wir dann:

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \Delta H_0^{\ominus} + \Delta C_P \cdot \Delta T$$




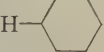
Für die Reaktion [2.43] wollen wir annehmen, daß sich die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte wie ideale Gase verhalten und daß nur Translations- und Rotationsfreiheitsgrade zur Wärmekapazität bei 298 K beitragen (S.167ff.). Es ist dann $\Delta C_P = 2(\frac{5}{2})R - \frac{7}{2}R = \frac{3}{2}R$ und

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \Delta U_0^{\ominus} + \frac{3}{2}R \cdot 298 = \Delta U_0^{\ominus} + 3,72 \text{ kJ}$$

Das ΔH^\ominus bestimmter Bindungen (C—H, C—C, C—O usw.) in verschiedenen Verbindungen hat in grober Näherung denselben Wert. Diese mittleren Bindungsenthalpien wurden tabelliert und eignen sich für die Abschätzung des ΔH^\ominus für chemische Reaktionen. Die individuellen Bindungen lassen sich in drei Klassen einordnen: Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen. Die Bindungsenthalpien der Vertreter dieser drei Klassen liegen in drei Bereichen, die sich gegenseitig überlappen. So hat die N=N-Bindung in organischen Verbindungen eine Energie von rund 420 kJ/mol. Dieser Wert wird von den meisten X—H-Bindungen erreicht oder übertroffen. Stärkere Abweichungen von der mittleren Bindungsenthalpie beobachtet man bei stark polarisierten Bindungen, bei Einfachbindungen in Nachbarschaft zu Mehrfachbindungen (H—C≡C—H), bei konjugierten Mehrfachbindungen und bei Verbindungen mit Elektronenlücken am Zentralatom, wenn ein nichtbindendes Elektronenpaar teilweise in die Lücke gezogen wird (H₃BO₃). Einen Sonderfall stellen aromatische Verbindungen mit durchgehendem π -Elektronensystem dar.

	S	Si	I	Br	Cl	F	O	N	C	H
H	339	339	299	366	432	563	463	391	413	436
C	259	290	240	276	328	441	351	292	348	
N	200	270	...	161		
O	...	369	203	185	139			
F	...	541	258	237	254	153				
Cl	250	359	210	219	243					
Br	...	289	178	193						
I	...	213	151							
Si	227	177								
S	213									

Tab. 2.7 Mittlere Bindungsenthalpien \overline{DH}^\ominus in kJ/mol von Einfachbindungen (n. L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1967).

$[N \equiv N]$	946	$F_2C=CF_2$	319	$H-CCH$	536	$F-CH_3$	452
$HC \equiv CH$	962	$H_3CN=NCH_3$	220	$H-CHCH_2$	452	$I-CH_3$	234
$HC \equiv N$	937	$O=CO$	532		421	H_2N-CH_3	331
$[C \equiv O]$	1075	$O=NO$	305		404	$HO-CH_3$	381
$CH_2=CH_2$	682	$O=N_2$	167			H_2N-NH_2	243
$CH_2=\overline{O}$	732	H_3C-CH_3	386			$HO-OH$	213
$\overline{O}=\overline{O}$	498	 $CH_2-C_2H_5$	289			$HO-H$	498
$HN=\overline{O}$	481	$NC-CN$	536		400	$HO-Cl$	251
$HN=NH$	456	$H-CH_3$	435	$Cl-CH_3$	349	$F-H$	569
$CH_2=NH$	644					$F-F$	159
						$F-I$	243

Tab. 2.8 Bindungsenthalpien DH^\ominus in kJ/mol von Einfach- und Mehrfachbindungen in bestimmten Verbindungen.

Tab. 2.7 gibt eine Zusammenstellung der mittleren Bindungsenthalpien DH^\ominus für Einfachbindungen (nach L. PAULING). Die Bindungsenthalpien für Einfach- und Mehrfachbindungen in bestimmten Molekeln zeigt Tab. 2.8.

Aus mittleren Bindungsenthalpien und Atomisierungsenthalpien lassen sich Standardbildungsenthalpien beliebiger Verbindungen (im freien Zustand) abschätzen; es ist

$$\Delta H_{298}^\ominus (\text{freie Molekeln}) \approx \sum \Delta H_{298}^\ominus (\text{at.}) - \sum DH_{298}^\ominus.$$

Für Ethanol gilt:

		$DH^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1 C—C	348
	5 C—H	$5 \cdot 413 = 2065$
	1 C—O	351
	1 O—H	463
	$\sum \overline{DH}_{298}$	$= 3227$

Als Summe der Atomisierungsenthalpien erhalten wir mit Tab. 2.6 (alle Werte in kJ mol^{-1}):

$2 \text{C}(\text{Graphit}) \rightarrow 2 \text{C}(\text{g})$	$2 \cdot 717 = 1434$
$\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{O}$	249
$3 \text{H}_2 \rightarrow 6 \text{H}$	$6 \cdot 218 = 1308$
$\sum \Delta H_{298}^\ominus (\text{at.})$	$= 2991 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H^\ominus (\text{Ethanol}) \approx (2991 - 3227) \text{ kJ mol}^{-1} = -236 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Mit den Werten für die Standardbildungsenthalpien von CO_2 ($-393,5 \text{ kJ/mol}$), H_2O ($-285,8 \text{ kJ/mol}$), mit der Verbrennungsenthalpie von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ($-1367,9 \text{ kJ/mol}$) und mit der Verdampfungsenthalpie des Ethanols ($38,6 \text{ kJ/mol}$) errechnet sich mit dem Heßschen Satz die Standardbildungsenthalpie des gasförmigen Ethanols zu $-237,9 \text{ kJ/mol}$. Die beiden Werte unterscheiden sich um weniger

Molekel	$\sum \Delta H_{298}^\ominus (\text{at.})$	$\sum \overline{DH}^\ominus$	$\Delta H_{\text{ber.}}^b$	$\Delta H_{\text{exp.}}^b$	Fehler (%)
CH_3OH	1838	2053	-215	-201,2	6,9
CH_3NH_2	2280	2313	-33,0	-28,0	17,9
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	2991	3180	-189	-185	2,2
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	3021	3156	-135	-28,9	367
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	2555	2702	-147	-51,0	188

Tab. 2.9 Berechnete und experimentell bestimmte Werte für Standardbildungsenthalpien (kJ mol^{-1}).

als 1%; eine solche genaue Übereinstimmung ist allerdings eher die Ausnahme als die Regel (Tab. 2.9).

21. Die chemische Affinität

Zahlreiche genaue Messungen von Reaktionswärmen wurden von JULIUS THOMSEN und MARCELLIN BERTHELOT in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts durchgeführt. Diese Forscher wurden zu ihrem umfangreichen Programm thermochemischer Messungen durch die Überzeugung inspiriert, daß die Reaktionswärme ein Maß für die chemische Affinität der Ausgangsstoffe der betrachteten Reaktion darstelle. BERTHELOT schrieb 1878 in seinem »Essai de Mécanique chimique«:

Jede chemische Veränderung, die ohne die Mitwirkung äußerer Energie abläuft, neigt zur Bildung des Stoffes oder des Systems von Stoffen, welche mit der stärksten Wärmeentwicklung verknüpft ist.

Obwohl, wie OSTWALD in einer ungewöhnlich sarkastischen Laune bemerkte, Berthelot nicht die Priorität für dieses irrtümliche Prinzip gebührt, sind Berthelot jedoch unzweifelhaft die zahlreichen Methoden zuzuschreiben, die er zur Erklärung jener Fälle fand, in denen das sogenannte Prinzip im Gegensatz zu den Tatsachen steht. Insbesondere fand er in der Annahme der teilweisen Zersetzung oder Dissoziation einer oder mehrerer der reagierenden Substanzen eine nie versagende Methode für die Berechnung der insgesamt entwickelten Reaktionswärme in solchen Fällen, wo die experimentelle Beobachtung direkt zeigte, daß eine Absorption von Wärme stattfand.

Das Prinzip von THOMSEN und BERTHELOT impliziert, daß keine endotherme Reaktion spontan stattfinden könne, und es berücksichtigt auch nicht die Reversibilität der meisten chemischen Reaktionen. Um die wahre Natur der chemischen Affinität und der treibenden Kraft bei chemischen Reaktionen zu verstehen, müssen wir über den I. Hauptsatz der Thermodynamik hinausgehen und die Ergebnisse des II. Hauptsatzes berücksichtigen (8–2).

3. Kapitel

Entropie und freie Energie, der II. Hauptsatz der Thermodynamik

*Hier strotzt die Backe voller Saft,
da hängt die Hand, gefüllt mit Kraft.
Die Kraft, infolge der Erregung,
verwandelt sich in Schwingbewegung.
Bewegung, die in schnellem Blitze
zur Backe eilt, wird hier zur Hitze.
Ohrfeige heißt man diese Handlung,
der Forscher nennt es Kraftverwandlung.*

WILHELM BUSCH

Die Experimente von JOULE zeigten, daß die Wärme keine »Substanz« ist, die bei physikalischen Vorgängen erhalten bleibt: Sie konnte ja durch mechanische Arbeit erzeugt werden. Die Rückverwandlung von Wärme in Arbeit war für den praktischen Ingenieur schon seit der Entwicklung der Dampfmaschine durch JAMES WATT 1769 von größtem Interesse. Solch eine Maschine arbeitet folgendermaßen: Eine chemische oder physikalische Wärmequelle wird zur Erwärmung eines *arbeitenden Stoffes* (Wasserdampf, Luft, He) verwendet. Dieser überträgt einen Teil der kinetischen Energie seiner Teilchen (4. Kapitel) auf eine mechanische Vorrichtung (Kolbenmaschine, Turbine).

Der arbeitende Stoff kühlt sich bei der Expansion ab und wird abgeleitet. Das System kehrt in seine Ausgangsposition zurück, und der Vorgang kann sich wiederholen. Jede solche Wärmemaschine entzieht also einem Wärmebehälter eine bestimmte Wärmemenge, verwandelt einen Teil davon in mechanische Arbeit und gibt den Rest als »Wärmeabfall« an die Umgebung ab. In der Praxis entstehen durch Reibung in den verschiedenen beweglichen Teilen der Maschine zusätzliche Verluste an mechanischer Arbeit.

Die Dampfmaschinen leiteten zu Beginn des 19. Jahrhunderts in England eine industrielle Revolution ein. Jede Maschine war durch ein besonderes Verhältnis von mechanischer Arbeit und verbrannter Kohle charakterisiert; da sich dieses Verhältnis mit jedem technischen Fortschritt verbesserte, war keine Grenze des Wirkungsgrades der Maschinen vorherzusehen. Unter dem Wirkungsgrad η einer Maschine verstand und versteht man das Verhältnis aus Nutzarbeit $-w$ und Wärmeaufwand q_2 :

$$\eta = \frac{-w}{q_2}$$

[3.1]

Im Jahre 1824 hat sich ein junger französischer Ingenieur, SADI CARNOT, in einer Monographie *Reflexions sur la Puissance Motrice du Feu* mit der Theorie dieser englischen Maschine beschäftigt. Mit erstaunlichem Scharfsinn erdachte er ein abstraktes Modell, das die wesentlichen Kennzeichen einer Dampfmaschine besaß, und analysierte die Vorgänge in dieser Maschine mit kühler und fehlerfreier Logik.

1. Der CARNOTSche Kreisprozeß

Der CARNOTSche Kreisprozeß zeigt uns die Wirkungsweise einer idealisierten Maschine, in der Wärme aus einem Wärmebehälter der Temperatur θ_2 teilweise in Arbeit verwandelt und zum anderen Teil an einen kälteren Behälter der Temperatur θ_1 abgegeben wird.

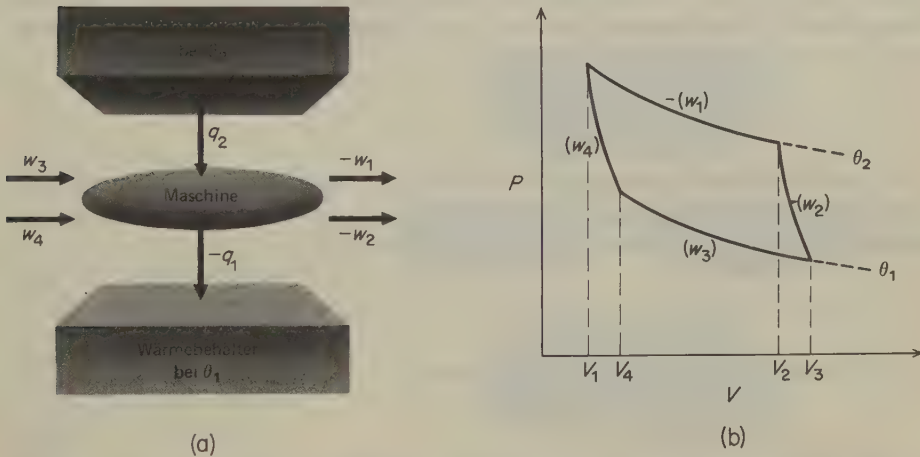


Abb. 3.1 Die Carnotsche Wärmemaschine (a) und der Carnotsche Kreisprozeß dieser Maschine, dargestellt auf einem Indikatordiagramm (b).

Der Stoff, der die Wärme transportiert und die Arbeit verrichtet, wird zum Schluß in denselben Zustand zurückgebracht, den er ursprünglich besaß; einen solchen Vorgang nennt man einen *Kreisprozeß*. Wir haben die Temperaturen mit θ_1 und θ_2 bezeichnet, um damit auszudrücken, daß es sich um empirische Temperaturen handelt, die nach einer beliebigen Temperaturskala gemessen werden können. Die in dem Zyklus auftretenden Reaktionsschritte werden reversibel durchgeführt. Um den Vorgang möglichst eindeutig zu machen, wählen wir als arbeitenden Stoff ein Gas (das nicht ideal zu sein braucht); den Kreisprozeß stellen wir in einem Indikatordiagramm dar (Abb. 3.1 b). Beim Setzen der Vorzeichen gehen wir vom

arbeitenden Gas der Maschine als System aus. Wenn wir nun die Maschine einen Zyklus lang betreiben, erhalten wir die folgenden Einzelschritte:

- (1) *Isotherme und reversible Expansion* des Gases von V_1 auf V_2 . Hierbei entzieht das Gas dem Wärmebehälter bei der Temperatur θ_2 die Wärmemenge q_2 . Gleichzeitig verrichtet das Gas die Arbeit $-w_1$ an seiner Umgebung.
- (2) *Adiabatisch-reversible Expansion* von V_2 auf V_3 . Hierbei findet kein Wärmeaustausch statt ($q = 0$). Das Gas verrichtet die Arbeit $-w_2$ und kühlt sich von θ_2 auf θ_1 ab.
- (3) *Isotherm-reversible Kompression* des Gases von V_3 auf V_4 bei der Temperatur θ_1 . Hierbei wird am Gas die Arbeit w_3 verrichtet; gleichzeitig gibt das Gas die Wärmemenge $-q_1$ bei der Temperatur θ_1 an den kälteren Wärmebehälter ab.
- (4) *Adiabatisch-reversible Kompression* des Gases von V_4 auf V_1 . Hierbei wird am Gas die Arbeit w_4 verrichtet; da kein Wärmeaustausch stattfindet ($q = 0$), erwärmt es sich von θ_1 auf θ_2 .

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik fordert, daß für einen solchen Kreisprozeß $\Delta U = 0$ ist. Nun ist ΔU die Summe aus allen aufgenommenen ($q = q_2 + q_1$) oder abgegebenen Wärmemengen und der vom System aufgenommenen Arbeitsbeträge ($w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$):

$$\Delta U = q + w = q_2 + q_1 + w = 0$$

Die von der Maschine verrichtete Arbeit ist daher gleich der dem Wärmebehälter entnommenen Wärmemenge, verringert um die nach Arbeitsverrichtung an den kühleren Behälter abgegebene Wärmemenge:

$$-w = q_2 + q_1.$$

Der Wirkungsgrad der Maschine ist demnach:

$$\eta = \frac{-w}{q_2} = \frac{q_2 + q_1}{q_2} \quad [3.2]$$

Da bei diesem Kreisprozeß jeder Schritt reversibel durchgeführt wird, erhalten wir auch die maximal mögliche Arbeit, die das System in dem gewählten Temperaturbereich verrichten kann*. Dies ist ein außerordentlich wichtiges Ergebnis. Bevor wir an die weitere thermodynamische Auswertung des Carnotschen Kreisprozesses gehen, wollen wir noch eine Kombination zweier reversibel arbeitender Maschinen betrachten (Abb. 3.2). Die zweite Maschine soll zwar im selben Temperaturbereich wie die erste arbeiten, jedoch einen höheren Wirkungsgrad haben

* Bei isothermen Schritten wird bei der Expansion die maximale Arbeit verrichtet und bei der Kompression die minimale Arbeit aufgenommen. Bei den adiabatischen Schritten ist $\Delta U = w$: die Arbeitsbeträge sind nur durch den Ausgangs- und Endzustand festgelegt.

(z. B. durch Verwendung eines anderen Mediums). Dies bedeutet, daß sie mit derselben Wärmemenge q_2 , die sie aus dem Wärmebehälter entnimmt, einen größeren Arbeitsbetrag liefert (Abb. 3.2). Ein solcher Prozeß ist natürlich nur möglich, wenn die zweite Maschine einen geringeren Wärmebetrag an den kälteren Behälter abgibt. Wir stellen uns nun vor, daß die zwei Maschinen so zusammengekoppelt sind, daß die wirksamere Maschine zunächst einen Zyklus durchläuft und unsere erste Maschine hernach ihren Zyklus in umgekehrter Richtung anschließt. Die erste Maschine wirkt dadurch als *Wärmepumpe*. Da der ursprüngliche Carnotsche Kreisprozeß reversibel ist, bleiben alle Wärmemengen und Arbeitsbeträge bei einer solchen Umkehrung gleich groß, bekommen aber das umgekehrte Vorzeichen. Die Wärmepumpe nimmt nun einen Arbeitsbetrag w von einer äußeren Quelle und eine Wärmemenge q_1 aus dem kälteren Behälter auf; ein Wärmebetrag von $-q_2$ wird an den heißeren Behälter abgegeben. Es gilt

$$\begin{array}{lcl} \text{für den 1. Prozeß (2. Maschine):} & -w' = q_2 + q_1' & \\ \text{für den 2. Prozeß (1. Maschine):} & w + q_1 = -q_2 & \\ & \hline & -w' + w = -q_1 + q_1' & \end{array}$$

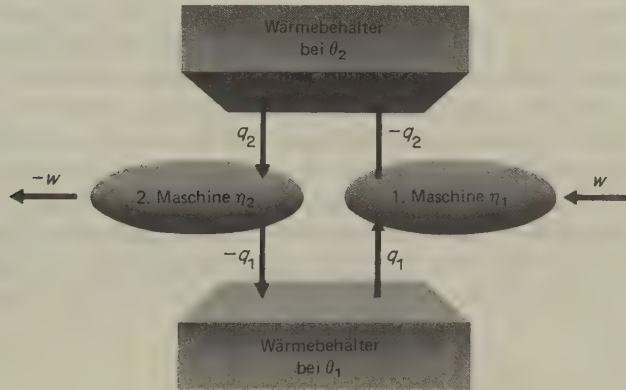


Abb. 3.2 Schematische Darstellung zweier miteinander gekoppelter Maschinen ungleichen Wirkungsgrades und entgegengesetzter Arbeitsrichtungen; die zweite Maschine arbeitet als Wärmepumpe.

Da $w' > w$ und $q'_1 < q_1$, besteht der Nettoeffekt beim kombinierten Betrieb der Maschine und der Wärmepumpe in der Entnahme einer Wärmemenge $q'' = q'_1 - q_1$ aus dem Wärmebehälter bei der konstanten Temperatur θ_1 und in der Gewinnung einer Arbeit $w'' = w - w'$ (die dieser Wärmemenge entspricht); irgendeine andere Veränderung hat nicht stattgefunden.

Dieses Ergebnis widerspricht nicht dem I. Hauptsatz der Thermodynamik; es wurde ja Energie weder geschaffen noch vernichtet. Die an der Wärmepumpe verrichtete Arbeit wäre äquivalent der Wärme, die aus dem unteren Wärmebehälter entnommen wurde. Dennoch hat seit Menschengedenken niemals jemand die isotherme Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne eine nebenherlaufende Änderung des Systems beobachtet. Die Möglichkeit, zwei Wärmekraftmaschinen unterschiedlichen Wirkungsgrades in der beschriebenen Weise zu koppeln, hätte

ungeheueren Konsequenzen. Es wäre z.B. nicht mehr notwendig, daß Schiffe Brennstoff mit sich führten; sie könnten dem unermesslichen Wärmeverrat des Ozeans die für den Antrieb der Schiffsschrauben notwendige Wärme entnehmen und den Ozean damit etwas abkühlen. Eine solche kontinuierliche Verwandlung von Wärme aus der Umgebung in Nutzarbeit hat man ein *Perpetuum mobile II. Art* genannt. Die Unmöglichkeit einer solchen Maschine wird vom II. Hauptsatz der Thermodynamik postuliert.

Wir wollen noch ein weiteres Gedankenexperiment anstellen. Wenn die hypothetische CARNOTSche Maschine mit dem höheren Wirkungsgrad so betrieben würde, daß sie dieselbe Arbeit $-w$ wie die ursprüngliche Maschine lieferte, dann würde sie hierfür nur eine kleinere Wärmemenge $q'_2 < q_2$ aus dem Wärmebehälter entnehmen. Wenn wir in diesem Fall die Maschine 2 vorwärts und die Maschine 1 in umgekehrter Richtung, also als Wärmepumpe betreiben würden, dann gälte:

$$\begin{array}{rcl}
 (2) & & -w = q'_2 + q'_1 \\
 (1) & & w + q_1 = -q_2 \\
 \hline
 \text{Nettoeffekt:} & & q_2 - q'_2 = q'_1 - q_1 = q
 \end{array}$$

Dies bedeutet nichts anderes, als daß wir mit unserer Anordnung eine Wärmemenge q aus dem kälteren Behälter (θ_1) in den wärmeren Behälter (θ_2) transportiert haben, ohne daß sich irgend etwas anderes im System verändert hätte. Auch dieser Gedankengang widerspricht durchaus nicht dem I. Hauptsatz, sehr wohl jedoch jeder menschlichen Erfahrung, sogar noch mehr als ein *Perpetuum mobile II. Art*. Wir wissen aus Erfahrung, daß Wärme stets von einem wärmeren zu einem kälteren Bereich fließt. Wenn wir einen heißen mit einem kalten Körper zusammenbringen, dann wird niemals der heiße Körper noch heißer und der kalte noch kälter. In Wirklichkeit müssen wir eine beträchtliche Arbeit aufwenden, um irgend etwas abzukühlen, also Wärme aus einem System herauszupumpen. Wärme fließt nie von alleine »bergaufl«, also gegen den Temperaturgradienten.

2. Der II. Hauptsatz der Thermodynamik

Der II. Hauptsatz kann auf verschiedene Weise präzise formuliert werden. Besonders bekannt sind zwei historische, äquivalente Formulierungen:

Das Prinzip von THOMSON: Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt produziert als die Entnahme von Wärme aus einem Behälter und die Verrichtung eines gleichen Betrages an Arbeit.

Das Prinzip von CLAUSIUS: Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt produziert als die Übertragung von Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper.

In diesen Formulierungen hat die Forderung, daß die hypothetische Maschine *zyklisch* arbeiten soll, eine besondere Bedeutung. Nur bei einem Kreisprozeß kehrt der arbeitende Stoff in seinen Ausgangszustand zurück; eine zyklisch arbeitende Maschine vollführt eine Reihe von Kreisprozessen. Es ist durchaus kein Problem und widerspricht auch nicht dem II. Hauptsatz, Wärme in einem nichtzyklischen Prozeß vollständig in Arbeit zu verwandeln: Man braucht nur ein Gas, das in Verbindung mit einem Wärmebehälter steht, expandieren zu lassen.

Aus der Forderung des II. Hauptsatzes, daß es keinen reversiblen Kreisprozeß gibt, der einen höheren Wirkungsgrad besitzt als ein anderer reversibler Kreisprozeß zwischen denselben Temperaturen, ergibt sich zwingend, daß *alle reversiblen CARNOTSchen Kreisprozesse, die zwischen denselben Ausgangs- und Endtemperaturen ablaufen, denselben Wirkungsgrad besitzen*. Da die Kreisprozesse reversibel geführt werden, ist dieser Wirkungsgrad zugleich der maximal mögliche. Er ist unabhängig vom arbeitenden Stoff und lediglich eine Funktion der beiden Grenztemperaturen:

$$\eta_{\max} = g(\theta_1, \theta_2) \quad [3.3]$$

3. Die thermodynamische Temperaturskala

Das Prinzip von CLAUSIUS enthält eine Definition der Temperatur. WILLIAM THOMSON (KELVIN) war der erste, der den II. Hauptsatz zur *Definierung einer thermodynamischen Temperaturskala* verwendete, die unabhängig von irgendeiner thermometrischen Substanz ist. Nach [3.2] und [3.3] gilt für den Wirkungsgrad eines reversiblen Kreisprozesses (unabhängig von der Natur des arbeitenden Stoffes; hier und im folgenden sei stets $q = q_{\text{rev}}$):

$$\eta = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = g(\theta_1, \theta_2) \quad [3.4]$$

Da $g(\theta_1, \theta_2) - 1$ ebenfalls eine universale Funktion der beiden Temperaturen sein muß, die wir $f(\theta_1, \theta_2)$ nennen wollen, wird aus [3.4]:

$$\frac{q_1}{q_2} = f(\theta_1, \theta_2) \quad [3.5]$$

Wir betrachten nun zwei CARNOTSche Kreisprozesse, die eine Isotherme bei θ_2 gemeinsam haben (Abb. 3.3). Die vom Gas bei der Expansion entlang den Isothermen bei θ_1, θ_2 und θ_3 aufgenommenen Wärmemengen seien q_1, q_2 und q_3 . Aus [3.5] erhalten wir:

$$\frac{q_1}{q_2} = f(\theta_1, \theta_2); \quad \frac{q_2}{q_3} = f(\theta_2, \theta_3); \quad \frac{q_1}{q_3} = f(\theta_1, \theta_3)$$

Die letzte Beziehung gilt für einen zwischen θ_1 und θ_3 ablaufenden Kreisprozeß. Durch Kombination der ersten beiden Funktionen erhalten wir

$$f(\theta_1, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_2) \cdot f(\theta_2, \theta_3) \quad [3.6]$$

Da θ_2 eine unabhängige Variable ist, können wir [3.6] für irgendeine Wahl von θ_2 nur erfüllen, wenn die Funktion $f(\theta_1, \theta_2)$ die Form $f(\theta_1, \theta_2) = F(\theta_1)/F(\theta_2)$ hat. Hierin ist $F(\theta)$ eine willkürliche Funktion der einzigen Variablen θ . Aus [3.5] folgt dann:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)} \quad [3.7]$$

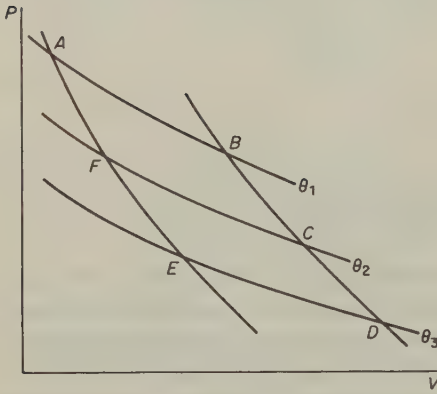


Abb. 3.3 Zwei Carnotsche Kreisprozesse mit gemeinsamer Isotherme bei θ_2 .

Kelvin benutzte [3.7] als Basis für eine *thermodynamische Temperaturskala*. Ein Temperaturverhältnis auf der Kelvin-Skala war daher definitionsgemäß gleich dem Verhältnis der Wärmemengen, die bei einem reversiblen Kreisprozeß nach CARNOT aufgenommen und abgegeben werden:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1} := \frac{T_2}{T_1} \quad [3.8]$$

Für den Wirkungsgrad des Kreisprozesses gilt dann nach [3.2]:

$$\eta = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (\text{CARNOTSCHES THEOREM}) \quad [3.9]$$

Der Nullpunkt auf der thermodynamischen Skala ist physikalisch fixiert als die Temperatur des kälteren Wärmebehälters, bei der der Wirkungsgrad der Maschine eins wird, wenn also Wärme völlig in Arbeit verwandelt wird. Aus [3.9] geht hervor, daß $\eta \rightarrow 1$ wenn $T_1 \rightarrow 0$.

Der aus [3.9] berechnete Wirkungsgrad ist der *maximale thermische Wirkungsgrad*, den eine Wärmemaschine überhaupt erreichen kann. Da dieser Wirkungsgrad für einen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß berechnet wurde, stellt er ein Ideal dar, das die realen, irreversiblen Kreisprozesse niemals erreichen können. Wenn wir also unsere Maschine bei 393 K betreiben und die Abwärme von einem Wärmebehälter von 293 K aufnehmen lassen, dann beträgt der maximale thermische Wirkungsgrad $100/393 \cong 25,4\%$. Wenn wir die obere Arbeitstemperatur auf 493 K erhöhen, dann steigt der Wirkungsgrad auf $200/493 \cong 40,6\%$. Hieraus können wir leicht sehen, warum bei der Konstruktion von Kraftwerken die Entwicklung zu immer höheren Temperaturen für den Hochdruckteil, also für den »oberen Wärmebehälter« führt. Theoretisch könnte man bei extrem hohen Temperaturen T_1 in [3.9] vernachlässigen und einen Wirkungsgrad nahe 1 erreichen. In der Praxis übersteigt der Wirkungsgrad von Dampfmaschinen selten einen Betrag von 80% des theoretischen Wertes. Dampfturbinen kommen etwas näher an ihren maximalen thermischen Wirkungsgrad heran, da sie weniger bewegliche Teile besitzen und daher auch geringere Reibungsverluste erleiden.

Wenn unter Aufwendung von Arbeit eine Abkühlung erzielt werden soll, ist der maximale Wirkungsgrad η' einer solchen Kühlmaschine der eines reversiblen Carnotschen Kreisprozesses, der als Wärmepumpe wirkt:

$$\eta' = \frac{q_1}{w + q_1} = \frac{q_1}{q_2} \quad (\text{mit } w = q_2 - q_1) \quad [3.10a]$$

Mit [3.8] folgt:

$$\eta' = \frac{T_1}{T_2} \quad [3.10b]$$

Wenn wir z. B. ein System (Kühlschrank) in einem Raum von 303 K auf einer Temperatur von 273 K halten wollen, beträgt der maximale Wirkungsgrad der Kühlmaschine $\eta' = \frac{273}{303} = 0,90$.

Dies bedeutet nach [3.10a] zugleich, daß wir unter diesen Bedingungen $\frac{1}{3}$ der »nach oben« gepumpten Wärme zusätzlich als Arbeit in das System stecken müssen. (Bei den handelsüblichen Wärmepumpen braucht man rund $\frac{1}{3}$ der gepumpten Wärme zusätzlich als elektrische Energie.)

Der Arbeitsaufwand für die Erreichung sehr tiefer Temperaturen (S. 120ff.) ist gigantisch. Wenn wir davon ausgehen, daß der »obere Wärmebehälter« eine Temperatur von 1 K hat (flüssiges Helium, von dem ständig He-Dampf abgepumpt wird), dann ist der maximale Wirkungsgrad bei einer adiabatischen Entmagnetisierung (S. 123f.) bei 10^{-5} K $\eta' = 10^{-5}$. Um aus dem paramagnetischen Salz 1 J herauszupumpen, müssen wir also (mindestens) 10^5 J an Arbeit aufwenden. Könnte man die Temperatur des oberen Wärmebehälters nicht beliebig absenken, strebte der Arbeitsaufwand für die Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen unendlich.

4. Die CARNOTSche Maschine mit idealem Gas als arbeitendem Medium

Die Temperatur auf der KELVINSchen oder thermodynamischen Skala wurde mit dem Symbol T versehen; das gleiche Symbol hatten wir früher für die absolute Temperaturskala auf der Basis der thermischen Ausdehnung idealer Gase verwendet. Es kann nun gezeigt werden, daß diese beiden Skalen numerisch identisch sind; hierzu führen wir einen CARNOTSchen Kreisprozeß mit einem idealen Gas als Arbeitsstoff durch.

Wenn wir [2.22] und [2.23] auf die vier Einzelschritte eines Carnotschen Kreisprozesses anwenden, dann gilt (mit $q = q_{\text{rev}}$):

$$(1) \text{ Isotherme Expansion: } -w_1 = q_2 = nRT_2 \ln(V_2/V_1)$$

$$(2) \text{ Adiabatische Expansion: } -w_2 = - \int_{T_2}^{T_1} C_V dT; \quad q = 0$$

$$(3) \text{ Isotherme Kompression: } w_3 = -q_1 = -nRT_1 \ln(V_4/V_3)$$

$$(4) \text{ Adiabatische Kompression: } w_4 = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT; \quad q = 0$$

Wenn wir diese Einzelausdrücke addieren, dann erhalten wir für die insgesamt verrichtete Arbeit:

$$-w = -w_1 - w_2 - w_3 - w_4 = nRT_2 \ln(V_2/V_1) + nRT_1 \ln(V_4/V_3).$$

Nach [2.27] ist $V_2/V_1 = V_3/V_4$; wir können also schreiben:

$$-w = nR(T_2 - T_1) \ln(V_2/V_1)$$

und

$$\eta = \frac{-w}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Dies ist nichts anderes als [3.9], womit die Identität der thermodynamischen Temperaturskala mit der des Gesetzes für ideale Gase bewiesen ist.

5. Die Entropie

Wir können das CARNOTSche Theorem [3.9] für einen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß in den Temperaturgrenzen T_2 und T_1 unabhängig vom arbeitenden Stoff in der Form eines Erhaltungssatzes schreiben:

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} = 0 \quad [3.11]$$

Wir werden nun dieses Theorem auf einen beliebigen Kreisprozeß ausdehnen und dabei zeigen, daß der II. Hauptsatz der Thermodynamik zu einer neuen Zustandsfunktion führt, der Entropie.

Jeder reversible zyklische Prozeß kann in eine Anzahl von Carnotschen Kreisprozessen aufgeteilt werden. Abb. 3.4 zeigt einen allgemeinen Kreisprozeß ANA in einem PV -Diagramm. In diesen Kreisprozeß wurde ein System aus Adiabaten eingezeichnet. Diese können wir beliebig eng ziehen, so daß der allgemeine Kreisprozeß in eine Vielzahl von Kreisprozessen mit unendlich kleinen Teilabschnitten wie AA' und BB' unterteilt wird, wobei jeder infinitesimale Kreisprozeß durch ein Adiabatenpaar begrenzt wird. Wir brauchen nun unendlich viele Wärmebehälter, deren Temperatur sich jeweils nur um einen unendlich kleinen Betrag unterscheidet; aus diesen Behältern wird Wärme auf den arbeitenden Stoff übertragen, wenn dieser auf seinem Weg durch den Kreisprozeß mit den aufeinanderfolgenden Behältern in Kontakt gebracht wird.

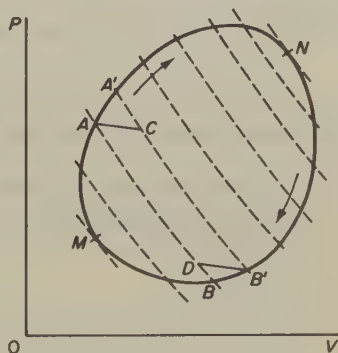


Abb. 3.4 Allgemeiner Kreisprozeß. Der in einem PV -Diagramm dargestellte Kreisprozeß ANA wird von einer Adiabaten-schar durchsetzt (gestrichelte Linien). Dieses Diagramm dient zum Beweis, daß das Carnotsche Theorem [3.11] auf einen beliebigen Kreisprozeß angewandt werden kann.

Wir ziehen eine infinitesimale *Isotherme* von A nach C . Nun sei δq_2 die Wärmeübertragung auf der Strecke AA' und $\delta q'_2$ die Wärmeübertragung entlang der Isothermen AC . Wenn wir den I. Hauptsatz der Thermodynamik auf den infinitesimalen Kreisprozeß $AA'CA$ anwenden, dann erhalten wir:

$$-\delta w = \delta q_2 - \delta q'_2$$

Der Betrag von δw wird durch die Fläche des kleinen Kreisprozesses dargestellt; er ist daher eine Infinitesimale zweiter Ordnung und kann im Vergleich zu $\delta q_2 \approx \delta q'_2$ vernachlässigt werden. Dies heißt, daß wir die bei jedem Streifen des Kreisprozesses, definiert durch ein Paar benachbarter Adiabaten, auf den arbeitenden Stoff übertragene Wärme einer entsprechenden Wärmeübertragung in einem isothermen Prozeß gleichsetzen können. Dasselbe Argument muß auch für die Wärmemengen δq_1 und $\delta q'_1$ am anderen Ende jedes Adiabatenpaares gelten.

Da $ACB'D$ ein Carnotscher Kreisprozeß ist, können wir [3.11] anwenden und erhalten dann:

$$\frac{dq_2}{T_2} + \frac{dq_1}{T_1} = 0$$

Wir können nun jeden durch ein Adiabatenpaar definierten Streifen des allgemeinen Kreisprozesses in gleicher Weise behandeln; wir erhalten dann für den gesamten Kreisprozeß:

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (q_{\text{rev}} \triangleq \text{reversibel übertragene Wärme}) \quad [3.12]$$

Diese Gleichung gilt für *jeden reversiblen Kreisprozeß*.

Hier sei daran erinnert (s. S. 49), daß das Verschwinden eines Kreisintegrals bedeutet, daß der Integrand ein vollständiges Differential irgendeiner Zustandsfunktion des Systems ist. Wir können daher eine neue Zustandsfunktion folgendermaßen definieren:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad [3.13]$$

Für einen Übergang vom Zustand A in den Zustand B gilt:

$$\Delta S = \int_A^B dq_{\text{rev}}/T$$

Es ist daher:

$$\oint dS = \int_A^B dS + \int_B^A dS = S_B - S_A + S_A - S_B = 0$$

Die Funktion S wurde zuerst von CLAUSIUS (1850) eingeführt; er nannte sie die *Entropie* (von $\tau\rho\epsilon\pi\epsilon\iota\nu$, eine Richtung geben). Die Gleichung [3.13] besagt, daß

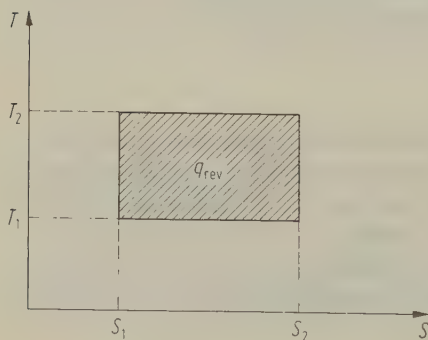


Abb. 3.5 Carnotscher Kreisprozeß in einem TS -Diagramm. Die gerasterte Fläche entspricht der reversibel auf das System übertragenen Wärmemenge: TdS .

das unbestimmte Differential δq_{rev} bei Multiplikation mit $1/T$ ein bestimmtes Differential wird; $1/T$ nennt man einen integrierenden Faktor. Der Integrand

$\int_A^B \delta q_{\text{rev}}$ hängt vom Reaktionsweg ab, der Integrand $\int_A^B \delta q_{\text{rev}}/T$ jedoch nicht. Dies ist eine weitere, alternative Aussage des II. Hauptsatzes der Thermodynamik.

Es ist informativ, das dem PV -Diagramm der Abb. 3.1 analoge TS -Diagramm (Abb. 3.5) eines Carnotschen Kreisprozesses zu betrachten. Im PV -Diagramm ist die Fläche unter der Kurve ein Maß für die Arbeit, die bei Beschreiten des angegebenen Weges verrichtet wird. Im TS -Diagramm ist die von der Kurve eingeschlossene Fläche ein Maß für die vom System aufgenommene Wärme. Temperatur und Druck sind intensive Größen, Entropie und Volumen extensive. Die Produkte PdV und TdS haben beide die Dimension einer Energie.

6. Die Kombination des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik

Aus [3.13] und [2.4] erhalten wir eine wichtige Beziehung, die eine *Kombination des I. und II. Hauptsatzes* darstellt:

$$dU = TdS - PdV \quad [3.14]$$

Diese Beziehung läßt sich auf jedes System anwenden, das eine konstante Zusammensetzung besitzt und nur PV -Arbeit erlaubt. Aus der Funktion $U(S, V)$ ergibt sich außerdem:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Unter Verwendung von [3.14] erhalten wir für ein isochores System eine neue Beziehung für die Temperatur

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad [3.15]$$

und für ein isentropisches System eine neue Beziehung für den Druck:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad [3.16]$$

Durch diese Gleichungen werden die intensiven Variablen P und T durch die extensiven Variablen U , V und S des Systems ausgedrückt.

7. Die Ungleichung von CLAUSIUS

[3.12] gilt für einen *reversiblen* Kreisprozeß. CLAUSIUS zeigte nun, daß für einen Kreisprozeß, der irgendwo einen irreversiblen Schritt enthält, das Kreisintegral über $\mathrm{d}q/T$ stets kleiner als null ist:

$$\oint \frac{\mathrm{d}q_{\text{irrev}}}{T} < 0 \quad (\mathrm{d}q_{\text{irrev}} = \text{irreversibel übertragene Wärme}) \quad [3.17]$$

Das T in dieser Beziehung bedeutet die Temperatur des Wärmebehälters, von dem aus die Wärme auf das System übertragen wird, und nicht die Temperatur des Stoffes, der die Wärme aufnimmt. Bei einem reversiblen Vorgang ist diese Unterscheidung unnötig, da sich unter reversiblen (Gleichgewichts-)Bedingungen kein Temperaturgradient ausbilden kann. Der Beweis für [3.17] beruht auf der Tatsache, daß der Wirkungsgrad eines irreversiblen CARNOTSchen Kreisprozesses stets kleiner ist, als der eines reversiblen, der im selben Temperaturbereich abläuft. Bei einem reversiblen Kreisprozeß liefert die isotherme Ausdehnung die maximale Arbeit, während andererseits die isotherme Kompression einen minimalen Arbeitsaufwand erfordert; der Wirkungsgrad ist also beim reversiblen Prozeß am höchsten. Für einen irreversiblen Prozeß muß daher nach [3.9] gelten:

$$\frac{q_2 + q_1}{q_2} < \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Durch Umformulierung erhalten wir hieraus:

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} < 0$$

Diese Beziehung läßt sich für den allgemeinen irreversiblen Kreisprozeß erweitern, indem man dem auf Abb. 3.4 beruhenden Argument folgt. Statt [3.12] für den reversiblen Fall erhalten wir dann die Ungleichung von Clausius [3.17]. In anderer Form lautet diese Ungleichung

$$S_B - S_A > 0$$

Hiernach kann die Entropie eines abgeschlossenen Systems bei einem beliebigen Vorgang ($A \rightarrow B$) niemals abnehmen, im unwirklichen Grenzfall streng reversibler Vorgänge allenfalls gleich bleiben. Bei jedem natürlichen Vorgang nimmt die Entropie zu:

Satz von der Vermehrung der Entropie (CLAUSIUS 1854).

Typische irreversible Vorgänge, die ohne Arbeitsverrichtung ablaufen, sind die Ausdehnung eines Gases ins Vakuum oder die Ausfällung eines edleren Metalles durch ein weniger edles Metall aus seiner Lösung.

8. Entropieänderungen in einem idealen Gas

Die Berechnung von Entropieänderungen ist für ideale Gase besonders einfach, da in diesem Falle $(\partial U / \partial V)_T = 0$ ist; wir brauchen also keine Energietерme aufgrund von Kohäsionskräften zu berücksichtigen. Für einen reversiblen Vorgang in einem idealen Gas verlangt der I. Hauptsatz:

$$\delta q = dU + PdV = C_V dT + nRT dV/V$$

Es ist also

$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{nR dV}{V} \quad [3.18]$$

Durch Integration erhält man:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 C_V d \ln T + \int_1^2 nR d \ln V$$

Wenn C_V temperaturunabhängig ist, gilt:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad [3.19]$$

Wenn wir die Temperatur von T_1 nach T_2 erhöhen und das Volumen konstant halten, wird:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [3.20]$$

Steigert man z.B. die absolute Temperatur eines Mols eines idealen, monatomaren Gases ($C_V = 12,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) auf das Doppelte, dann steigt die Entropie um $12,5 \ln 2 = 8,66 \text{ J K}^{-1}$.

Umgekehrt gilt bei einer isothermen Ausdehnung für die Entropiezunahme:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad [3.21]$$

Wenn man ein Mol eines idealen Gases auf das doppelte Volumen ausdehnt, dann erhöht sich seine Entropie um $R \ln 2 = 5,76 \text{ J K}^{-1}$.

9. Entropieänderungen bei Phasenumwandlungen

Sämtliche Phasenumwandlungen (Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren, enantiomorphe Umwandlungen in Festkörpern*) sind mit Entropieänderungen verknüpft. Beim isobaren Schmelzen eines Festkörpers stehen bei einer definierten Temperatur T_f , der Schmelztemperatur, Festkörper und Schmelze im Gleichgewicht. Um eine bestimmte Menge des Festkörpers aufzuschmelzen, muß dem System eine bestimmte Wärmemenge zugeführt werden. Solange Festkörper und Schmelze im Gleichgewicht stehen, ändert sich bei diesem Vorgang die Temperatur des Systems nicht; die zugefügte Wärme wird als *Schmelzenthalpie* ΔH_f (latente Schmelzwärme) des Festkörpers absorbiert. Da die Zustandsänderung bei konstantem Druck stattfindet, ist diese latente Wärme gemäß [2.13] gleich der Differenz der Enthalpien von flüssiger und fester Phase. Für ein Mol eines Stoffes gilt:

$$\Delta H_f = H_l - H_s$$

Die beim Schmelzvorgang in Erscheinung tretende latente Wärme ist notwendigerweise eine reversible Wärme, da wir uns den Schmelzvorgang in sehr viele aufeinanderfolgende Gleichgewichtszustände aufgeteilt denken können. Wir können daher die Schmelzentropie ΔS_f durch direkte Anwendung der Beziehung $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ bestimmen; diese Beziehung gilt für jeden isotherm-reversiblen Prozeß:

$$S_l - S_s = \Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} \quad [3.22]$$

Für Eis ist z. B. $\Delta H_f = 5980 \text{ J mol}^{-1}$, so daß $\Delta S_f = (5980/273,2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 21,90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ist.

Durch dieselbe Überlegung kommen wir zu einem Ausdruck für die *Verdampfungsentropie* ΔS_v . Bei der Verdampfungstemperatur T_v stehen Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht. Durch Zufuhr einer kleinen Wärmemenge wird ein bestimmter Bruchteil der Flüssigkeit verdampft; durch Entzug einer kleinen Wärmemenge wird ein entsprechender Betrag des Dampfes kondensiert. Auch die Verdampfungsenthalpie ΔH_v ist also eine reversible Wärme. Es gilt:

$$S_v - S_l = \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v} \quad [3.23]$$

Eine ähnliche Beziehung gilt für den Übergang eines Festkörpers von der einen in die andere Kristallmodifikation. Wenn die Umwandlung enantiotrop ist, stehen bei der Umwandlungstemperatur T_t und beim Umwandlungsdruck P_t beide Formen miteinander im Gleichgewicht. Graues und weißes Zinn stehen z. B. bei 286 K und 1,013 bar im Gleichgewicht: ΔH_t beträgt 2090 J mol^{-1} . Es ist daher $\Delta S_t = \Delta H_t/T_t = (2090/286) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 7,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

* Symbolik der Indizes: $f \triangleq$ fusio, $l \triangleq$ liquidus, $s \triangleq$ solidus, $v \triangleq$ evaporatio, $t \triangleq$ transformatio.

Tab. 3.1 Molare Umwandlungsentropien für verschiedene Umwandlungen von Elementen und Verbindungen (nach USAEC Rept. ANL-5750 und anderen Quellen).

Phasengleichgewicht											
Festkörper I / Festkörper II				Festkörper/Flüssigkeit				Flüssigkeit/Dampf			
Stoff	$\Delta H_f^m/\text{J mol}^{-1}$	T_f/K	$\Delta S_f^m/\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	Stoff	$\Delta H_f^m/\text{J mol}^{-1}$	T_f/K	$\Delta S_f^m/\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	Stoff	$\Delta H_v^m/\text{J mol}^{-1}$	T_v/K	$\Delta S_v^m/\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$S_{\text{th}} \rightarrow S_{\text{mon}}$	368,2	368,6	1,00	Simon $\rightarrow I$	1226	392	3,13	S	10460	717,76	14,6
$\text{Ca}(\alpha \rightarrow \beta)$	1000	723	1,38	$\text{Ca}(\beta \rightarrow I)$	9205	1123	8,20	Ca	16150	1755	92,0
$\text{Fe}(\alpha \rightarrow \beta)$	1715	1033	1,66	$\text{Fe}(\delta \rightarrow I)$	16150	1808	8,93	Fe	35405	3008	117,7
$\text{Fe}(\beta \rightarrow \gamma)$	908	1180	0,770	Cu	13010	1356,2	9,59	Cu	30460	2868	106,2
$\text{Fe}(\gamma \rightarrow \delta)$	628	1673	0,375	Ag	11945	1234	9,68	Ag	25405	2485	102,2
$\text{U}(\alpha \rightarrow \beta)$	2780	938	2,97	$\text{U}(\gamma \rightarrow I)$	12600*	1405	8,93*	U	—	3800	—
$\text{U}(\beta \rightarrow \gamma)$	4874	1049	4,65	P_4	2516	317,4	7,92	P	49790	553	90,0
$\text{Sn}(\alpha \rightarrow \beta)$	2090	286	7,31	Hg	2430	234	10,4	Hg	58513	629,73	92,9
				H_2O	6008	273,16	22,0	H_2O	40880	373,16	109,5
				CuO	37290	1609	23,2	H_2	920	13,92	66,1
				HCl	1992	158,9	12,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	41340	351,7	118
				NaCl	30208	1073	28,15	NaCl	766000	1680	456

* Unsichere Werte.

Tab. 3.1 zeigt die molaren Umwandlungsenthalpien und -entropien für eine Anzahl von Elementen und Verbindungen.

10. Entropieänderungen in isolierten Systemen

Die Entropieänderung beim Übergang vom Gleichgewichtszustand A in einen Gleichgewichtszustand B hat unabhängig von dem zwischen A und B eingeschlagenen Weg stets denselben Wert: Die Entropie ist eine Zustandsfunktion, ihre Änderung hängt also nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab. Hierbei ist es ganz gleichgültig, ob der gewählte Vorgang reversibel oder irreversibel ist. Die folgende Beziehung für eine Entropieänderung beim Übergang von A nach B gilt jedoch nur für einen reversiblen Vorgang (Integration [3.13]):

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad [3.24]$$

Wenn wir die Entropieänderung bei einem irreversiblen Prozeß bestimmen wollen, müssen wir uns eine reversible Methode ausdenken, um vom gleichen Ausgangs- zum selben Endzustand zu gelangen; anschließend können wir [3.24] anwenden. Diese Methode ist charakteristisch für die in diesem Kapitel diskutierte Thermodynamik, die manchmal auch *Thermostatik* genannt wird; hier wird die Entropie S nur für Gleichgewichtszustände definiert. Um eine Entropieänderung zu berechnen, müssen wir daher den betrachteten Prozeß so formulieren, daß er in eine Reihe aufeinanderfolgender Gleichgewichtszustände zergliedert wird (reversibler Vorgang).

Bei einem isolierten System (adiabatische Prozesse) sind Wärmeaustauschvorgänge mit der Umgebung ausgeschlossen*. Für einen *reversiblen* Vorgang in einem isolierten System gilt daher $dq = 0$ und $dS = dq/T = 0$; durch Integration erhalten wir dann $S = \text{const.}$ Nimmt in einem solchen Fall die Entropie in einem Teil des Systems zu, dann muß sie im Rest des Systems um genau denselben Betrag abnehmen.

Der spontane Wärmefluß von einem wärmeren auf einen kälteren Körper ist irreversibel. Um diese Wärme reversibel übertragen und die Entropieänderung berechnen zu können, benützen wir ein ideales Gas. Wir führen nun im Gedankenexperiment nacheinander die folgenden drei Operationen durch (Abb. 3.6a).

- (1) Das Gas wird in thermischen Kontakt mit dem *heißen Wärmebehälter* (T_2) gebracht und isotherm und reversibel expandiert, bis es die Wärmemenge q

* Ein völlig isoliertes System ist natürlich eine Fiktion. Vielleicht könnte man unser gesamtes Universum als ein isoliertes System betrachten; irgendwelche Teile davon können jedoch nicht streng von ihrer Umgebung isoliert werden. Die Genauigkeit und Empfindlichkeit unserer experimentellen Methode bestimmt also – wie immer – die Definition unseres Systems.

aufgenommen hat. (Um unsere Überlegungen zu vereinfachen, nehmen wir an, daß die Wärmekapazitäten der für unseren Versuch verwendeten Wärmebehälter so groß sind, daß die bei Zufuhr oder Entzug der Wärmemenge q auftretenden Temperaturänderungen vernachlässigbar klein sind.)

- (2) Die diathermische Wand zwischen Gas und Wärmebehälter wird nun durch eine adiabatische Wand ersetzt, und wir lassen das Gas adiabatisch-reversibel expandieren, bis seine Temperatur auf T_1 gefallen ist.
- (3) Das Gas wird in thermischen Kontakt mit dem kälteren Wärmebehälter (T_1) gebracht und isotherm-reversibel komprimiert, bis es die Wärmemenge q wieder abgegeben hat.

Der heiße Wärmebehälter hat nun eine Entropie q/T_2 verloren; gleichzeitig hat der kältere die Entropie q/T_1 gewonnen. Die beiden Behälter haben also eine Entropieänderung von $\Delta S = (q/T_1) - (q/T_2)$ erfahren. Da $T_2 > T_1$, ist $\Delta S > 0$; die Gesamtentropie der beiden Wärmebehälter hat also zugenommen. Die Entropie des idealen Gases hat jedoch um genau denselben Betrag abgenommen; für einen reversiblen Vorgang in einem isolierten System ist $\Delta S = 0$. Würde die Wärmeübertragung irreversibel durchgeführt, z.B. durch Herstellung eines direkten thermischen Kontaktes zwischen den Wärmebehältern (Abb. 3.6b), dann flösse

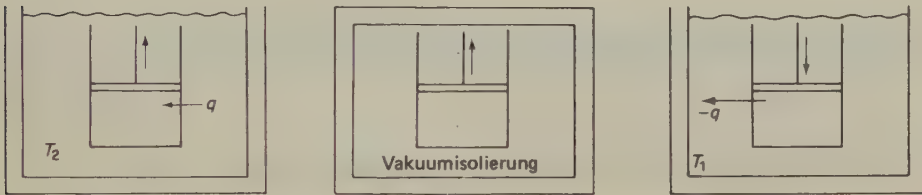
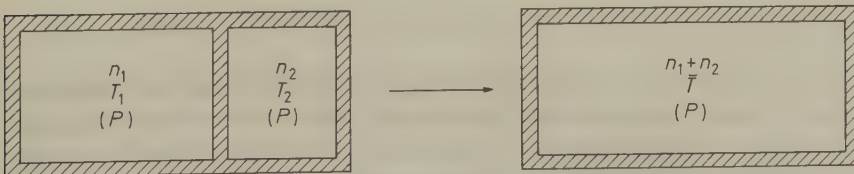

Abb. 3.6a Reversible Wärmeübertragung $T_2 \rightarrow T_1$.

Abb. 3.6b Irreversible Wärmeübertragung $T_2 \rightarrow T_1$.

Abb. 3.6c Irreversibler Temperatenausgleich $T_1 \rightarrow \bar{T} \leftarrow T_2$.

die Wärmemenge q über einen endlichen Temperaturgradienten und wir könnten keinen kompensierenden Entropieabfall beobachten. Die Entropie des isolierten Systems hätte sich während des irreversiblen Vorganges um den Betrag $\Delta S = (q/T_1) - (q/T_2)$ vermehrt.

Interessant ist schließlich die Betrachtung der Entropieänderung(en) bei einem irreversiblen Wärme flu ß, der zu einem Temperatúrausgleich zwischen zwei zuvor isolierten Teilsystemen führt (Abb. 3.6c); das Gesamtsystem sei ebenfalls isoliert. Wir machen folgende Annahmen: In beiden Teilsystemen befinde sich derselbe Stoff in kondensiertem Zustand; der thermische Ausdehnungskoeffizient sei vernachlässigbar klein. Im einen Teilsystem sollen sich n_1 Mole bei der Temperatur T_1 befinden, im anderen Teilsystem n_2 Mole bei der Temperatur T_2 . Der Druck in den beiden Teilsystemen sei gleich.

Wenn die adiabatische Trennwand entfernt wird, fließt solange Wärme vom heißeren zum kälteren System, bis sich eine mittlere Temperatur \bar{T} eingestellt hat. Wegen des verschwindend kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ändert sich P nicht. Schließlich seien in dem betrachteten Temperaturbereich ($T_2 > \bar{T} > T_1$) die Molwärmen konstant:

$${}_1C_V^m = {}_2C_V^m = C_V^m = \text{const.}$$

Für die Entropieänderung innerhalb des isolierten Systems gilt:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Die Teilsysteme erfahren die folgenden Entropieänderungen:

$$\Delta S_1 = n_1 C_V^m \int_{T_1}^{\bar{T}} d \ln T$$

$$\Delta S_2 = n_2 C_V^m \int_{T_2}^{\bar{T}} d \ln T$$

Damit wird

$$\Delta S = C_V^m \left(n_1 \ln \frac{\bar{T}}{T_1} + n_2 \ln \frac{\bar{T}}{T_2} \right)$$

(Bei Zahlenrechnungen beachten wir, daß $\ln \frac{\bar{T}}{T_1} > 0$ und $\ln \frac{\bar{T}}{T_2} < 0$.)

Wir wollen nun *beweisen*, daß die *Entropie eines isolierten Systems während eines irreversiblen Prozesses stets zunimmt*. Der Beweis dieses Theorems beruht auf der Ungleichung von CLAUSIUS. Abb. 3.7 symbolisiert einen ganz allgemeinen, irreversiblen Vorgang in einem isolierten System, der vom Zustand *A* zum Zustand *B* führt (gestrichelte Linie). Das System soll anschließend auf reversiblen Wege

(durchgehende Linie) von B nach A zurückkehren. Während des reversiblen Prozesses braucht das System nicht isoliert zu werden und kann mit seiner Umgebung Wärme und Arbeit austauschen. Da der hier betrachtete Kreisprozeß teilweise irreversibel ist, müssen wir [3.17] anwenden:

$$\oint \frac{\mathrm{d}q}{T} < 0$$

Wir formulieren nun den Kreisprozeß als Summe aus zwei Teilvorgängen:

$$\int_A^B \frac{\mathrm{d}q_{\text{irrev}}}{T} + \int_B^A \frac{\mathrm{d}q_{\text{rev}}}{T} < 0 \quad [3.25]$$

Das erste Integral ist null, da das System bei seinem Übergang von A nach B isoliert ist und daher keine Wärmeübertragung möglich ist. Das zweite Integral ist gemäß [3.24] gleich $S_A - S_B$; [3.25] erhält daher die folgende Form:

$$S_A - S_B < 0 \quad \text{oder} \quad S_B - S_A > 0$$

Wir haben bewiesen, daß beim irreversiblen Übergang eines isolierten Systems von A nach B die Entropie des Endzustandes B stets größer als die des Ausgangszustandes A ist.

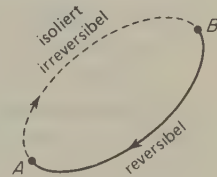


Abb. 3.7 Allgemeiner, irreversibler Kreisprozeß. Formale Teilung in zwei Vorgänge: $A \rightarrow B$, irreversibler Vorgang im isolierten System; $B \rightarrow A$, reversibler Vorgang im geschlossenen System.

Da alle natürlichen Vorgänge irreversibel sind, ist jeder spontan in der Natur vorkommende Vorgang von einer Entropieerhöhung begleitet. Dieser Schluß führte Clausius zu seiner berühmten summarischen Interpretation der Gesetze der Thermodynamik:

Die *Energie* des Universums ist eine Konstante, die *Entropie* des Universums strebt einem Maximum zu.

11. Entropie und Gleichgewicht

Mit der Definierung der Entropie und der Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung von Entropieänderungen haben wir ein kraftvolles Werkzeug für die Lösung eines grundlegenden Problems: des physikalisch-chemischen Gleichge-

wichtiges, gewonnen. Im einführenden Kapitel wurde gezeigt, daß die Gleichgewichtslage in einem rein mechanischen System gleichzeitig auch ein Minimum in der potentiellen Energie bedeutet. Was ist nun das Gleichgewichtskriterium für ein thermodynamisches System?

Bei der Kombination von [3.24] und [3.25] erhalten wir den folgenden Ausdruck:

$$\int \frac{dq}{T} \leq \Delta S \quad [3.26]$$

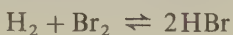
Für ein isoliertes System mit $dq = 0$ gilt dann

$$\Delta S \geq 0 \quad [3.27]$$

Die Entropie eines isolierten Systems kann niemals abnehmen. Da die Entropie nur für Gleichgewichtszustände definiert ist, zeigt die Möglichkeit der Entropiezunahme in einem isolierten System, daß offenbar irgendwelche Veränderungen stattfinden können.

Was impliziert die Bedingung, daß ein System isoliert sei? Jedes System, das wir zu seiner Untersuchung von der übrigen Welt abtrennen, kann zahlreichen *Beschränkungen* unterworfen sein, die sich beim Auswählen oder beim Aufbau des Systems ergeben. Bestimmte Beschränkungen sind hinreichende und notwendige Bedingungen dafür, daß das System in einem thermodynamischen Sinn isoliert ist; diesen Beschränkungen wollen wir uns zunächst zuwenden. Hernach wollen wir sehen, welche anderen Beschränkungen wir dem System zusätzlich auferlegen oder welche Beschränkungen wir nach Belieben aufheben können. Nach dem I. Hauptsatz muß die Energie U des isolierten Systems konstant sein; es ist also $dU = 0$. Da außerdem für ein isoliertes System $dU = dq - PdV$ und $dq = 0$ ist, muß $dV = 0$ sein. Die notwendigen Beschränkungen für ein isoliertes System sind also, daß U und V sich nicht ändern dürfen.

Als ein Beispiel für ein isoliertes System, das einer zusätzlichen Beschränkung unterworfen ist, wollen wir bestimmte Volumina von H_2 - und Br_2 -Gas betrachten, die durch eine verschiebbare Wand getrennt sind. Diese Wand läßt sich von außen so betätigen, daß sich weder U noch V des Systems ändern. Sobald die durch die Trennwand symbolisierte Beschränkung aufgehoben wird, reagieren H_2 und Br_2 miteinander (unter dem Einfluß eines geeigneten Katalysators):



Durch eine solche Anordnung haben wir eine chemische Reaktion in einem isolierten System durchgeführt. Das System ist hierbei von einem Gleichgewichtszustand (H_2 und Br_2 getrennt) in einen anderen Gleichgewichtszustand (Gleichgewichtsmischung von H_2 , Br_2 und HBr) übergegangen. Für diese Änderung muß nach [3.27] $\Delta S > 0$ sein. Die Entropie des Ausgangssystems (mit der auferlegten Beschränkung) stieg nach der Aufhebung der Beschränkung auf einen höheren Wert an.

Wir wollen nun den vom System erreichten, neuen Gleichgewichtszustand untersuchen. Aufgrund der geltenden Beschränkungen gibt es keine mögliche Zustandsänderung des Systems, durch die ein Gleichgewichtszustand niedrigerer Entropie erreicht würde. Nun kann man natürlich einwenden, daß das System im Gleichgewicht sei und eine weitere Änderung nur durch eine neuerliche Aufhebung bestimmter Beschränkungen möglich wäre. Dies ist richtig; zur Beschreibung der Gleichgewichtsbedingungen müssen wir daher die Vorstellung der *virtuellen Veränderungen* der Zustandsvariablen des Systems einführen. Eine virtuelle Veränderung ist keine tatsächliche, physikalische Veränderung, sondern eine mathematische Konstruktion. Es seien $\delta x_1, \delta x_2, \delta x_3 \dots$ die virtuellen Veränderungen der Variablen $x_1, x_2, x_3 \dots$. Für die virtuelle Änderung der Entropie gilt dann:

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3 \dots} \delta x_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3 \dots} \delta x_2 + \left(\frac{\partial S}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2 \dots} \delta x_3 + \dots$$

Aufgrund der Gleichgewichtsbedingung für ein isoliertes System muß jede virtuelle Veränderung der folgenden Beziehungen gehorchen:

$$(\delta S)_{U,V} \leq 0 \quad (\text{im Gleichgewicht}) \quad [3.28]$$

Dieses Kriterium für das thermodynamische Gleichgewicht in einem isolierten System lautet in Worten:

Ein energie- und volumenkonstantes System erreicht mit seinem thermodynamischen Gleichgewichtszustand auch seinen Maximalwert der Entropie.

Dieses Maximum kann, wie wir gesehen haben, noch von zusätzlichen Beschränkungen abhängen, die wir dem System auferlegt haben. Wenn wir alle Beschränkungen aufheben, dann ist die Gleichgewichtsbedingung natürlich, daß S bei konstantem U und V seinen absoluten Maximalwert annimmt.

Wenn wir statt eines Systems mit konstantem U und V ein solches mit konstantem S und V betrachten, dann gilt das folgende Gleichgewichtskriterium:

Ein entropie- und volumenkonstantes System erreicht mit seinem Gleichgewichtszustand auch den Minimalwert seiner inneren Energie.

Dies entspricht genau der Gleichgewichtsbedingung in der klassischen Mechanik, bei der Wärmeeffekte ausgeschlossen werden. Ausgedrückt in Form einer virtuellen Veränderung von U lautet diese Bedingung:

$$(\delta U)_{S,V} \geq 0 \quad (\text{im Gleichgewicht}) \quad [3.29]$$

12. Gleichgewichtsbedingungen für geschlossene Systeme

Physikochemische Systeme treiben aus zwei Gründen einem Gleichgewicht zu. Der eine ist die Tendenz des Systems, einen Zustand minimaler Energie zu erreichen, also gewissermaßen in eine Energiemulde zu rutschen. Der andere Grund ist die Tendenz jedes Systems, einen Maximalwert der Entropie zu erreichen. Beide Tendenzen sind implizit im II. Hauptsatz der Thermodynamik enthalten. Nur wenn wir U konstant halten, kann S ein Maximum erreichen; andererseits kann U nur dann ein Minimum erreichen, wenn wir S konstant halten. Was geschieht nun, wenn U und S zu einem Kompromiß gezwungen werden?

Chemische Reaktionen werden selten unter Bedingungen konstanter Entropie oder konstanter Energie untersucht. Ein Physikochemiker stellt seine Systeme gewöhnlich in Thermostaten und untersucht sie unter der Bedingung nahezu konstanter Temperatur und konstanten Druckes. Manchmal wird dasselbe System anschließend bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur untersucht, z. B. in einem Bombenkalorimeter. Es ist daher sehr erwünscht, Kriterien für das thermodynamische Gleichgewicht zu erhalten, die unter diesen praktischen Bedingungen anwendbar sind. Ein geschlossenes System* unter Bedingungen konstanten Volumens und konstanter Temperatur, das im folgenden betrachtet werden soll, ist von diathermischen, starren Wänden umgeben, so daß keine PV -Arbeit verrichtet werden kann. Das Reaktionsgefäß sei von einem Wärmebad mit praktisch unendlicher Wärmekapazität bei der konstanten Temperatur T umgeben, so daß zwischen dem System und dem Wärmebad beliebige Wärmeübergänge stattfinden können, ohne daß die Temperatur des letzteren verändert würde.

13. Die freie Energie, Gleichgewicht bei konstantem T und V

Für die Diskussion eines isothermen und isochoren Systems, insbesondere für die Beschreibung des Zustandes eines solchen Systems durch die unabhängigen Variablen T und V (bei gegebener Zusammensetzung), hat HELMHOLTZ eine neue Zustandsfunktion eingeführt. Diese nennt man die *Helmholtzsche freie Energie*; ihre Definitionsgleichung lautet:

$$A := U - TS \quad [3.30]$$

Das vollständige Differential dieser Funktion ist:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad [3.31]$$

* Bei einem *geschlossenen System* findet über die Grenzen des Systems hinweg zwar ein Energie-, aber kein Massenaustausch statt.

Nach dem I. Hauptsatz ist $dU = \delta q + \delta w$; hiermit erhalten wir aus [3.31]:

$$dA = \delta q - TdS + \delta w - SdT \quad [3.32]$$

Wenn wir nur PV -Arbeit zulassen ($\delta w = -PdV$), gilt:

$$dA = \delta q - TdS - PdV - SdT \quad [3.33]$$

Bei konstantem T und V ist:

$$dA = \delta q - TdS$$

Nach [3.26] war $\delta q \leq TdS$; das Gleichheitssymbol bezieht sich auf reversible und die Ungleichung auf spontane, irreversible Änderungen. Für konstantes T und V gilt daher:

$$dA \leq 0$$

Ausgedrückt durch eine virtuelle Verschiebung δA lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta A \geq 0 \quad (\text{keine Arbeit bei konstantem } T \text{ und } V) \quad [3.34]$$

In einem geschlossenen, isothermen und isochoren System, das sich im Gleichgewicht befindet, hat die HELMHOLTZsche Funktion A ein Minimum erreicht.

14. Die freie Enthalpie, Gleichgewicht bei konstantem T und P

Die in der Praxis wohl am häufigsten vorkommende Bedingung für ein geschlossenes System ist die der Druck- und Temperaturkonstanz. In erster Näherung entspricht dies den Bedingungen in einem Thermostaten bei Atmosphärendruck. Für eine präzisere Definition wäre zu fordern, daß das System sich in einem Wärmebad von praktisch unendlicher Wärmekapazität bei konstanter Temperatur T befinde; zu gleicher Zeit müßte die Versuchsanordnung in einem noch größeren System stehen, das den Druck genau auf dem konstanten Wert P hält.

Die für solche Bedingungen (T und P sowie die chemische Zusammensetzung konstant) am besten geeignete Funktion wurde durch J. WILLARD GIBBS eingeführt. Man nennt sie die *Gibbssche freie Energie* oder einfach die *freie Enthalpie*; sie ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$G := H - TS = U + PV - TS$$

oder

$$G = A + PV \quad [3.35]$$

Das vollständige Differential dieser Funktion lautet:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Bei konstantem T und P gilt:

$$\begin{aligned} dG &= \delta q + \delta w + PdV - TdS \\ &= \delta q - TdS \end{aligned}$$

Mit [3.26] erhalten wir daher:

$$dG \leq 0 \quad (\text{bei konstantem } T \text{ und } P, \text{ nur } PV\text{-Arbeit})$$

Formuliert durch virtuelle Änderungen in G lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$dG \geq 0 \quad (\text{bei konstantem } T \text{ und } P, \text{ nur } PV\text{-Arbeit}) \quad [3.36]$$

Ein geschlossenes, isothermes und isobares System, das nur PV -Arbeit erlaubt, erreicht mit seinem Gleichgewichtszustand zugleich ein Minimum seiner freien Enthalpie.

15. Isotherme Änderungen von A und G , maximale Arbeit

Es gibt unendlich viele isotherme Wege, auf denen ein System vom einen in den anderen Gleichgewichtszustand gelangen kann, aber nur einer unter diesen ist reversibel. Da A eine Zustandsfunktion ist, hängt $\Delta A = A_2 - A_1$ nicht vom Weg ab, auf dem man von 1 nach 2 gelangt. Nach [3.30] gilt für diese isotherme Änderung:

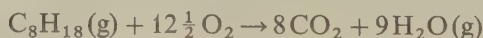
$$A_2 - A_1 = U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1)$$

oder

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (T = \text{const}) \quad [3.37]$$

Mit [3.32] erhalten wir für die *isotherme und reversible Änderung* $dA = -PdV$ und $\Delta A = w_{\text{rev}}$; dies ist die am System reversibel verrichtete Arbeit. Die *vom System* beim Übergang von 1 nach 2 an seiner Umgebung *verrichtete* maximale Arbeit beträgt $-\Delta A = -w_{\text{rev}}$.

Die von uns betrachtete Änderung bestehe in der Oxidation eines Mols 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan) bei 298,15 K und 1,013 bar:



Wir können das ΔU dieser Reaktion durch Messung der Verbrennungswärme im Bombenkalorimeter bestimmen; es ist $\Delta U_{298} = -5109 \text{ kJ}$. Die Reaktionsentropie $\Delta S(\Sigma S_{\text{Prod}} - \Sigma S_{\text{Ausg}})$ erhält man aus den kalorimetrisch bestimmbaren Standardentropien der Reaktionsteilnehmer; sie beträgt $\Delta S_{298} = 422 \text{ J K}^{-1}$. Mit [3.37] erhalten wir:

$$\Delta A_{298} = (-5109 - 298,15 \cdot 0,422) \text{ kJ} = -5235 \text{ kJ}$$

Dieser Wert für ΔA ist selbstverständlich unabhängig von der Art (chemisch, elektrochemisch), nach der die Oxidation durchgeführt wurde. 5235 kJ ist also die maximale Arbeit, die wir aus der Oxidation von einem Mol Isooctan bei 298,15 K und 1,013 bar gewinnen könnten. Man beachte, daß diese Arbeit größer ist als die Änderung der inneren Energie ($-\Delta U$) für die betrachtete Reaktion; dies ist eine Konsequenz der beträchtlichen Entropiezunahme (Vermehrung der Anzahl der Mole von $13\frac{1}{2}$ auf 17). Gegen dieses Ergebnis ist von der Thermodynamik her nichts einzuwenden, da das System ja nicht isoliert war.

Wenn wir das Isooctan einfach in einem Kalorimeter verbrennen würden, dann erhielten wir überhaupt keine Arbeit ($w = 0$). Mit einem Explosionsmotor erhielten wir schon etwas Arbeit, vielleicht etwa 1000 kJ. Wir könnten das Isooctan in einer Brennstoffzelle oxidieren und dabei sehr viel Nutzarbeit gewinnen, möglicherweise etwa 3000 kJ. Es gibt jedoch keinen praktisch beschreitbaren Weg, um den vollen Betrag von $-w_{\text{rev}} = 5235 \text{ kJ}$ zu erhalten: Bei der Verbrennungsmaschine müßten wir alle Reibungsverluste ausschalten und die Abwärme beim absoluten Nullpunkt in einen unendlich großen Behälter leiten; in der elektrolytischen Zelle müßten wir den Prozeß unendlich langsam ablaufen lassen, und zwar unter Anlegung einer Gegen-EMK, die immer gleich der EMK ist. Immerhin ist es nützlich zu wissen, daß $-\Delta A$ die obere Grenze für den bei einem bestimmten Prozeß überhaupt erzielbaren Arbeitsbetrag ist.

Für die bei einem *isothermen* Prozeß auftretende Änderung der freien Enthalpie eines Systems beim Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 gilt nach [3.35]:

$$\begin{aligned} G_2 - G_1 &= H_2 - H_1 - T(S_2 - S_1) \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \quad (T = \text{const}) \end{aligned} \quad [3.38]$$

Für einen *isobaren* Prozeß gilt zudem nach [3.35]:

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V \quad (P = \text{const})$$

Als Beispiel berechnen wir die freie Enthalpie ΔG für die Verbrennung von Isooctan bei konstantem Druck. Aus der Änderung der Molzahlen bei der Reaktion läßt sich die Volumenarbeit berechnen:

$$\begin{aligned} P\Delta V &= \Delta nRT = (17 - 13,5)RT = 3,5RT \\ &= 3,5 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \text{ J} = 8,68 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Die HELMHOLTZsche freie Energie war $\Delta A = -5235 \text{ kJ}$; es ist also

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V = (-5235 + 8,68) \text{ kJ} \approx -5226 \text{ kJ}$$

16. Thermodynamische Potentiale

In der Mechanik dient die potentielle Energie U als Potentialfunktion, mit der ein mechanisches Gleichgewicht beschrieben und mit der Kräfte abgeleitet werden können, die auf das System wirken. Wenn man das Potential U als Funktion der Variablen $r_1, r_2 \dots r_j$ schreibt, die den Zustand des Systems definieren, dann gilt für eine verallgemeinerte Kraft, die auf das System wirkt:

$$F_j = -(\partial U / \partial r_j)_{r_1, r_2, \dots}$$

Die Kraft ist der Gradient des Potentials. Wenn die Koordinaten r z. B. gewöhnliche kartesische Koordinaten x, y, z sind, dann stellen die Gradienten

$$F_x = -(\partial U / \partial x)_{y, z} \quad F_y = -(\partial U / \partial y)_{x, z} \quad F_z = -(\partial U / \partial z)_{x, y}$$

die Komponenten der Kraft dar, die in jeder der drei Hauptrichtungen auf das System wirken.

Aus den beiden ersten Hauptsätzen der Thermodynamik hatten sich zwei neue Funktionen ergeben, die als *thermodynamische Potentiale* aufgefaßt werden können. Für eine reine Substanz lauten diese Funktionen:

$$U(S, V) \quad \text{und} \quad H(S, P)$$

Wir spezifizieren die unabhängigen Variablen in diesen Funktionen für jeden konkreten Fall, da *jede Funktion, ausgedrückt durch ihren natürlichen Satz unabhängiger Variablen, eine einfache Gleichgewichtsbedingung ergibt*. Die beiden neuen Funktionen A und G sind ebenfalls thermodynamische Potentiale, ausgedrückt durch ihre natürlichen Variablen:

$$A(V, T) \quad \text{und} \quad G(P, T)$$

Wir können die Gradienten dieser thermodynamischen Potentiale als generalisierte Kräfte auffassen. Bei isothermen und isobaren Systemen kann man den jeweiligen Gradienten von G als treibende Kraft für den chemischen oder physikalischen Vorgang auffassen; hierauf werden wir später zurückkommen.

17. LEGENDRE-Transformationen

Durch ein beliebiges thermodynamisches Potential, z. B. $U(V, S)$ ist ein System eindeutig bestimmt. Benötigt man nicht $U(V, S)$, sondern z. B. $H(S, P)$, so gelangt man zu dieser Funktion durch eine LEGENDRE-Transformation.

Bei der Transformation von Variablen gehen meistens Informationen verloren, z. B. $U(S, V) \rightarrow U(V, T)$. Dies sei an der Transformation einer einfachen, allgemeinen Funktion gezeigt:

$$y = f(x) \rightarrow y = f(\xi) \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{dy}{dx}.$$

Aus der transformierten Funktion $y = f(\xi)$ läßt sich die ursprüngliche Funktion $y = f(x)$ nicht mehr zurückgewinnen. Es ist

$$y = f(\xi) = f\left(\frac{dy}{dx}\right)$$

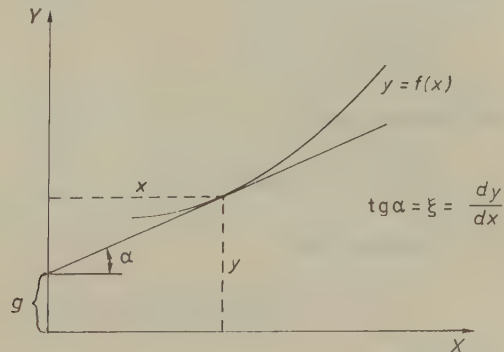
und daher

$$\frac{dy}{dx} = f^{-1}(y) \quad [3.39]$$

$f^{-1}(y)$ ist die Umkehrfunktion von $f(y)$. Ist $y = f(x)$ eine Lösung der Differentialgleichung [3.39], so gilt dasselbe für $y = f(x + \text{const})$; wir erhalten also eine Kurvenschar. Um aus der Kurvenschar die ursprüngliche Kurve $y = f(x)$ herauszufinden, benötigen wir eine zusätzliche Information über diese Kurve.

Eine hinreichende Information wäre z. B. der Abschnitt g auf der y -Achse von $y = 0$ bis zum Schnittpunkt der Tangente im Punkt x an die Kurve $y = f(x)$ mit der y -Achse. Wie aus nebenstehender Abbildung ersichtlich, gilt:

$$\text{tg } \alpha = \xi = \frac{y - g}{x - 0}$$



Daraus folgt:

$$g = y - x\xi \quad [3.40a]$$

Die durch [3.40 a] definierte Funktion $g = g(\xi)$ heißt die Legendretransformierte der Funktion $y = f(x)$.

Ist eine Funktion

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

mit n Variablen gegeben, so gilt für das vollständige Differential von f :

$$df = \xi_1 dx_1 + \xi_2 dx_2 + \dots + \xi_n dx_n \quad [3.41 a]$$

Mit

$$\xi_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2 \dots x_n}, \quad \text{usw.}$$

Die Legendretransformierte von f ist gegeben durch

$$g = f - x_1 \xi_1 \quad [3.40 b]$$

Für deren Ableitung gilt:

$$dg = df - x_1 d\xi_1 - \xi_1 dx_1$$

Aus [3.41 a] folgt

$$dg = -x_1 d\xi_1 + \xi_2 dx_2 + \dots + \xi_n dx_n \quad [3.41 b]$$

Wir führen nun eine Legendretransformation von $U(V, S)$ nach $H(S, P)$ durch. Es gelten die Beziehungen (siehe 3–6):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad [3.15]$$

und

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad [3.16]$$

Wir substituieren

$$U(V, S) \leftrightarrow f(x_1, x_2)$$

Dies bedeutet also:

$$U \leftrightarrow f; \quad V \leftrightarrow x_1; \quad S \leftrightarrow x_2$$

und daraus

$$\xi_1 \leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S; \quad \xi_2 \leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

Wir erhalten damit aus [3.40 b]

$$g = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S V$$

Mit

$$g = H := U + PV$$

und [3.41 b] folgt

$$dH = -dV \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$$

Durch Einsetzen von [3.15] und [3.16] erhalten wir schließlich

$$dH = VdP + TdS$$

und daraus

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T$$

Analog lassen sich auch die thermodynamischen Potentiale A und G mit ihren totalen Differentialen mit Hilfe einer solchen Transformation einführen.

18. Die MAXWELLSchen Beziehungen

Mit Hilfe der thermodynamischen Potentiale U, H, A und G lassen sich die Gleichgewichtsbedingungen eines Systems beschreiben. Die zugehörigen Zustandsfunktionen sind:

$$U = U(S, V)$$

$$H = H(S, P)$$

$$A = A(T, V)$$

$$G = G(T, P)$$

Schon eine dieser Funktionen beschreibt ein System vollständig. Die vollständigen Differentiale dieser Funktionen lauten:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad [3.42a]$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad [3.42b]$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \quad [3.42c]$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad [3.42d]$$

Besonders wichtige Größen stellen die Koeffizienten dieser Gleichungen dar. Um welche (meßbaren oder indirekt bestimmbar) Größen es sich bei diesen Koeffizienten handelt, sagen uns die Hauptsätze und die Definitionen der Funktionen H, A und G . Mit dem I. HS in der Formulierung $dU = \delta q - PdV$ und dem II. HS in der Formulierung $\delta q = TdS$ erhalten wir

$$dU = TdS - PdV \quad [3.43a]$$

Aus dem Koeffizientenvergleich mit [3.42a] folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad [3.43b]$$

und

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad [3.43c]$$

Mit $H := U + PV$ und dem vollständigen Differential $dH = dU + PdV + VdP$ erhalten wir

$$dH = \delta q + VdP = TdS + VdP \quad [3.44a]$$

Ein Vergleich mit [3.42b] liefert

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad [3.44b]$$

und

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad [3.44c]$$

Mit $A := U - TS$ und $dA = dU - TdS - SdT$ erhalten wir durch Substitution mit [3.43a]:

$$dA = -PdV - SdT \quad [3.45a]$$

Der Koeffizientenvergleich mit [3.42c] liefert

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad [3.45b]$$

und

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad [3.45c]$$

Analog erhalten wir mit $G := H - TS$ und $dG = dH - TdS - SdT$ durch Substitution mit [3.44a]

$$dG = VdP - SdT \quad [3.46a]$$

Der Vergleich mit [3.42d] liefert schließlich

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad [3.46b]$$

und

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad [3.46c]$$

Die Beziehungen [3.43b], [3.43c], [3.44b], [3.44c], [3.45b], [3.45c], [3.46b] und [3.46c] stellen die geläufigsten der MAXWELLSchen Beziehungen dar; weitere gewinnen wir aus der Tatsache, daß U , H , A und G Zustandsfunktionen sind. Wendet man den SCHWARZschen Satz (2-7) auf die Gleichungen [3.43a], [3.44a], [3.45a] und [3.46a] an, so erhält man noch die folgenden MAXWELLSchen Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Tabelle 3.1 zeigt eine Zusammenstellung der thermodynamischen Potentiale und ihre wichtigsten Beziehungen untereinander.

Funktion	Symbol und verknüpfte Funktionen	Definition	Differentialausdruck	Zugehörige MAXWELLSche Beziehung
Innere Energie	$U(S, V)$	–	$dU = TdS - PdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
Enthalpie	$H(S, P)$	$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
Helmholtzsche freie Energie	$A(T, V)$	$A = U - TS$	$dA = -SdT - PdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
Gibbssche freie Energie (freie Enthalpie)	$G(T, P)$	$G = H - TS$	$dG = -SdT + VdP$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Tab. 3.1 Die thermodynamischen Potentiale

19. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie

Nach [3.43] ist

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{3.47}$$

Für eine *isotherme Expansion* ($P_2 < P_1$) gilt daher wegen $dG = VdP$:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad (T = \text{const}) \tag{3.48}$$

V stellt eine Funktion von P dar; nachdem man diese Funktion $V(P)$ für V eingesetzt hat, kann man [3.48] integrieren. Für den einfachsten Fall eines idealen Gases ist $V = nRT/P$; hiermit erhalten wir:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [3.49]$$

Wenn z. B. ein Mol eines idealen Gases isotherm bei 300 K auf sein doppeltes Volumen expandiert wird, dann beträgt die Änderung von G :

$$\Delta G = [(1)(8,314)(300) \ln 0,5] \text{ J} = -1729 \text{ J}$$

Entsprechende Betrachtungen gelten auch für Flüssigkeiten und Festkörper. Da Stoffe in kondensiertem Zustand nur wenig kompressibel sind, kann V über größere Druckbereiche hinweg näherungsweise als konstant angesehen werden. Beim Integrieren von [3.48] erhalten wir dann einfach

$$\Delta G = V \int_{P_1}^{P_2} dP = V(P_2 - P_1) \quad [3.50]$$

Als Beispiel werde 1 Mol Quecksilber bei 298 K von 10^5 Pa auf 10^7 Pa komprimiert. ϱ_{Hg} bei dieser Temperatur und in diesem Druckbereich betrage $1,35 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$; 1 Mol Hg ($m = 0,20061 \text{ kg}$) nimmt daher ein Volumen von $\frac{m}{\varrho} = \frac{0,20061}{1,35 \cdot 10^4} \text{ m}^3 = 1,486 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ ein. Für die Änderung der freien Enthalpie bei diesem Vorgang gilt dann

$$\begin{aligned} \Delta G &= 1,486 \cdot 10^{-5} (10^7 - 10^5) \text{ J} \\ &= 147 \text{ J.} \end{aligned}$$

Die Temperaturabhängigkeit von G bei konstantem P erhalten wir aus [3.43]:

$$(\partial G / \partial T)_P = -S \quad [3.51]$$

Mit der Definitionsgleichung $G := H - TS$ können wir [3.51] folgendermaßen umformulieren:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S = \frac{G - H}{T} \quad [3.52a]$$

(GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung). Abb. 3.8 zeigt formal die von dieser Beziehung geforderte Temperaturabhängigkeit von G und H . Mit [3.52a] können folgende Beziehungen angegeben werden:

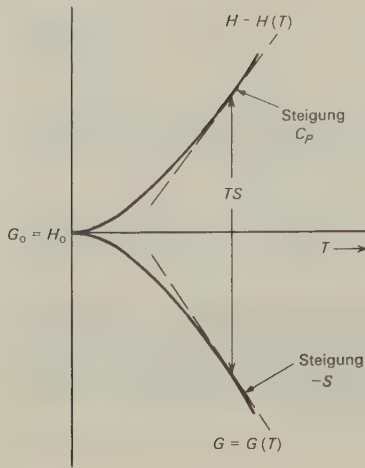


Abb. 3.8 Änderung der Gibbs'schen Energie G und der Enthalpie H eines reinen Stoffes mit T bei konstantem P nach [3.52] und [2.15] (schematisch). Die Grenzwerte der Steigung der beiden Kurven bei $T \rightarrow 0$ sind null, so daß C_p und $S \rightarrow 0$, wenn $T \rightarrow 0$.

Als Beispiel für die Anwendung von [3.52a] wollen wir das ΔG für die Erwärmung eines Mols N_2 von $T_1 = 298 \text{ K}$ auf $T_2 = 348 \text{ K}$ berechnen. Für die Entropie des Stickstoffs gilt (bei $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) näherungsweise $S = A + B \ln T$ mit $A = 25,1 \text{ J K}^{-1}$ und $B = 29,3 \text{ J K}^{-1}$. Er ist dann

$$(\partial G / \partial T)_P = -S = -(A + B \ln T)$$

$$\begin{aligned} \Delta G = G_2 - G_1 &= - \int_{T_1}^{T_2} (A + B \ln T) dT = -[AT + B(T \ln T - T)]_{T_1}^{T_2} \\ &= -(A - B)(T_2 - T_1) - B(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) \end{aligned}$$

Einsetzen der Werte ergibt

$$\Delta G = 210 \text{ J} - 9928 \text{ J} = -9718 \text{ J}$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2} = \frac{-H}{T^2} \quad [3.52b]$$

oder

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P \left[\frac{\partial T}{\partial(1/T)} \right]_P = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P (-T^2) = H$$

Wenn wir ein System in den Zuständen 1 und 2 mit

$$\Delta G = G_2 - G_1, \quad \Delta H = H_2 - H_1, \quad \Delta S = S_2 - S_1$$

betrachten, dann wird aus [3.52a]:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad [3.53]$$

Diese Beziehung erweist sich bei chemischen Reaktionen als besonders nützlich. Mit [3.53] können wir die Temperaturabhängigkeit eines bei einer beliebigen Temperatur gemessenen Wertes von ΔG berechnen.

20. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Entropie

Eine der MAXWELLSchen Gleichungen [3.44] liefert uns die Druckabhängigkeit der Entropie:

$$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P \quad [3.54]$$

Der Ausdruck $(\partial V / \partial T)_P$ steht mit dem thermischen Expansionskoeffizienten α in folgender Beziehung [1.21]:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Wir können nun $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ in [3.54] eliminieren und erhalten den folgenden Integralausdruck für die Entropieänderung:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP \quad [3.55]$$

Um dieses Integral lösen zu können, müssen wir V und α als Funktionen des Drucks kennen. Diese Werte lassen sich mit einer Zustandsgleichung für die jeweils betrachtete Substanz berechnen. Für ein ideales Gas erhält man ein einfaches Ergebnis; es ist

$$PV = nRT \quad \text{und} \quad (\partial V / \partial T)_P = \alpha V = nR/P$$

Aus [3.55] wird damit

$$\Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} nR \frac{dP}{P} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Dies wurde schon in Abschnitt 3-8 gezeigt.

Mit [3.43] läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Entropie entweder bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck berechnen. Es ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

sowie

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = T^{-1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P = T^{-1}$$

Hieraus folgt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = C_V T^{-1} \quad \text{und} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P = C_P T^{-1} \end{aligned} \quad [3.56]$$

Wenn wir die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten kennen, dann können wir [3.56] integrieren und erhalten die Temperaturabhängigkeit der Entropie

bei konstantem Volumen

$$dS = C_V \frac{dT}{T}$$

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V d \ln T$$

bei konstantem Druck

$$dS = C_P \frac{dT}{T}$$

$$S = \int \frac{C_P}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P d \ln T \quad [3.57]$$

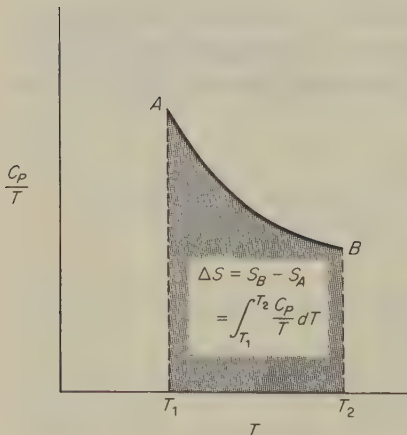


Abb. 3.9 Graphische Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Entropie. Aus der Wärmekapazität C_P einer Substanz als Funktion von T läßt sich ΔS für den Übergang von A nach B durch diese graphische Integration bestimmen.

Diese Integrationen lassen sich graphisch durch Abtragen von C_V/T oder C_P/T gegen T durchführen (Abb. 3.9). Die Fläche unter der Kurve ist ein Maß für das ΔS zwischen dem Ausgangs- und dem Endzustand. Wenn in dem betrachteten Temperaturbereich eine Phasenänderung auftritt, dann muß der entsprechende Entropiebetrag (z. B. $\Delta S_f = \Delta H_f/T_f$) berücksichtigt werden.

Als Beispiel soll die Entropieänderung beim Erwärmen eines Mols Wasser von 263 K auf 283 K berechnet werden. Es ist $C_P(\text{Eis}) = (2,09 + 0,126 T) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C_P(\text{Wasser}) = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $\Delta H_f = 6010 \text{ J mol}^{-1}$. Nach [3.57] ist:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left[\int_{263}^{273} (2,09 + 0,126 T) \frac{dT}{T} + \frac{6010}{273} + \int_{273}^{283} 75,3 \frac{dT}{T} \right] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= \left[2,09 \ln \frac{273}{263} + 1,26 + 22,0 + 75,3 \ln \frac{283}{273} \right] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 26,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

21. Anwendungen für thermodynamische Zustandsgleichungen

Mit den thermodynamischen Zustandsgleichungen [3.45] können wir die Feststellung in 2-12 beweisen, daß ein Gas, das der Zustandsgleichung $PV = nRT$ gehorcht, keinen Binnendruck besitzen darf: $(\partial U/\partial V)_T = 0$.

Für ein solches Gas ist

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

Nach [3.45] gilt dann:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P + T \frac{nR}{V} = -P + P = 0$$

Ebenso können wir mit [3.45] einen sehr nützlichen Ausdruck für $C_P - C_V$ herleiten. Aus [2.17] wird:

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Mit [1.24] erhalten wir:

$$C_P - C_V = \alpha^2 V \frac{T}{\beta} \quad [3.58]$$

Eine wichtige Anwendung der Beziehung [3.46] ist die theoretische Analyse des JOULE-THOMSON-Koeffizienten. Es ist

$$\mu := \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad [2.18] \quad \text{und} \quad C_P := \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad [2.15]$$

Mit $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$ und $H = \text{const}$, $dH = 0$ wird

$$\begin{aligned} & - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = - C_P dT = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \\ \text{und} \quad & \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

Aus [3.46] ergibt sich:

$$\mu = \frac{T(\partial V / \partial T)_P - V}{C_P} \quad [3.59]$$

Offenbar besteht der Joule-Thomson-Effekt je nach der relativen Größe der beiden Terme im Zähler von [3.59] entweder in der Erwärmung oder in der Abkühlung eines Stoffes. Allgemein ist zu erwarten, daß ein Gas einen oder mehrere *Inversionspunkte* zeigt, bei dem oder bei denen sich das Vorzeichen des Joule-Thomson-Koeffizienten ändert, – in anderen Worten: bei denen μ durch 0 geht. Nach [3.59] ist die Bedingung für einen Inversionspunkt:

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V T = V \quad \text{oder} \quad \alpha = T^{-1}$$

Für ein ideales Gas ist diese Beziehung stets erfüllt (Gesetz von GAY-LUSSAC); in diesem Falle ist also stets $\mu = 0$. Für andere Zustandsgleichungen (reale Gase) kann man μ aus [3.59] ohne direkte Messung ableiten, wenn man die C_P -Werte kennt. Diese Betrachtungen sind äußerst wichtig bei der Konstruktion von Maschinen zur Verflüssigung von Gasen.

22. Die Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur

Um die Differenz zwischen der Entropie S_0 eines Stoffes bei 0 K und seiner Entropie S bei irgendeiner Temperatur T berechnen zu können, formulieren wir [3.57] folgendermaßen um:

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + S_0 \quad [3.60]$$

Wenn in dem gewählten Temperaturbereich irgendwelche Zustandsänderungen auftreten, dann müssen die zugehörigen Entropieänderungen dem Wert für S hinzuaddiert werden. Für ein Gas bei der Temperatur T erhält der allgemeine Ausdruck für die Entropie daher die folgende Form:

$$S = \int_0^{T_f} \frac{C_P(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_P(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_P(g)}{T} dT + S_0 \quad [3.61]$$

Mit dieser Gleichung können wir die Entropie eines Stoffes berechnen, wenn wir

- (1) die Temperaturabhängigkeit seiner Wärmekapazität, beginnend in der Nähe des absoluten Nullpunktes, messen,
- (2) die Umwandlungsenthalpien für alle Phasenumwandlungen zwischen 0 K und T bestimmen und
- (3) den Wert von S_0 kennen.

Die Wärmekapazitäten und Umwandlungsenthalpien lassen sich kalorimetrisch bestimmen; der Wert für S_0 ergibt sich aus dem dritten grundlegenden Postulat der Thermodynamik (III. Hauptsatz). Den Grenzwert der Entropie eines Stoffes für $T \rightarrow 0$ K nennen wir S_0 .

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich die Wichtigkeit von Messungen bei sehr tiefen Temperaturen.

Ein Gas kühlt sich bei der Expansion ins Vakuum ab, wenn der JOULE-THOMSON-Koeffizient $\mu > 0$. WILHELM SIEMENS (seit 1883 Sir William Siemens) konstruierte 1860 einen Gegenstrom-Wärmeaustauscher, durch den die Anwendbarkeit der Joule-Thomson-Methode beträchtlich gesteigert wurde. Dieses Gegenstromverfahren wurde bei dem Verfahren von HAMPSON und LINDE für die Verflüssigung von Luft verwendet*. Bei diesem Verfahren (Abb. 3.10) wird vorgekühltes, komprimiertes Gas durch ein Drosselventil expandiert und dadurch weiter abgekühlt. Dieses Gas wird über den Hochdruckteil des Einlaßrohres geführt und kühlt das nicht expandierte Gas weiter ab. Anschließend wird es selbst wieder komprimiert und gekühlt. Durch dieses Verfahren kann die Abkühlung so weit getrieben werden, daß sich das Gas verflüssigt; die Flüssigkeit kann am unteren Teil des Appa-

* Sauerstoff und Stickstoff wurden zuerst von CAILLETET (1877) durch rasche Expansion des kalten, komprimierten Gases verflüssigt. Eine Luftverflüssigung in größerem Maßstab wurde zuerst von CLAUDE (1902) durch Expansion unter Verrichtung von Arbeit (gegen einen Kolben) erzielt.

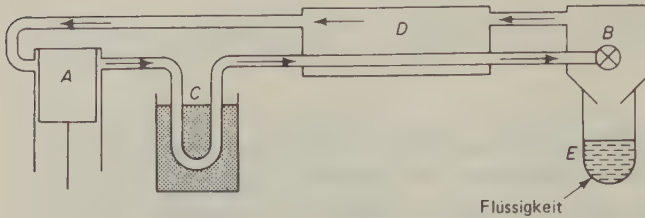


Abb. 3.10 Der Hampson-Linde-Prozeß zur Verflüssigung von Gasen. Das Gas wird in A komprimiert, durch ein Kühlmittel in C gekühlt und anschließend durch das Drosselventil B expandiert (Abkühlung durch den Joule-Thomson-Effekt). Das abgekühlte Gas strömt auf seinem Rückweg durch einen Gegenstrom-Wärmeaustauscher D. Nach einer größeren Zahl von Durchgängen genügt die Abkühlung bei B, um einen Teil des Gases zu verflüssigen; die Flüssigkeit sammelt sich in E.

rates abgezogen werden. Flüssiger Stickstoff siedet bei 77 K, flüssiger Sauerstoff bei 90 K; die beiden Komponenten können leicht durch fraktionierte Destillation getrennt werden.

Um Wasserstoff verflüssigen zu können, muß man ihn zuvor unter seine Joule-Thomson-Inversionstemperatur von 193 K abkühlen. Anschließend kann man den SIEMENS-Prozeß anwenden, um den Wasserstoff unter seine kritische Temperatur von 33 K abzukühlen (JAMES DEWAR 1889).

Die Siedetemperatur des Wasserstoffs unter 1,013 bar ist 20 K. KAMERLINGH-ONNES, der Gründer des berühmten Kältelaboratoriums in Leiden, benützte 1908 flüssigen Wasserstoff zur Abkühlung von Helium unter dessen Inversionspunkt bei 100 K. Anschließend verflüssigte er das Helium durch die Anwendung des Joule-Thomson-Effekts. Flüssiges Helium I siedet unter 1,013 bar bei etwa 4,2 K. Durch Verdampfen des Heliums unter verringertem Druck gelang eine weitere Abkühlung auf 0,85 K. Damit ist aber auch die Grenze dieser Methode erreicht, da man hier schon gigantische Pumpen zur Wegführung des gasförmigen Heliums benötigt.

Im Jahre 1926 empfahlen unabhängig voneinander WILLIAM GIAUQUE und PETER DEBYE eine neue Kühltechnik, die *adiabatische Entmagnetisierung*. GIAUQUE konnte diese Methode 1933 experimentell realisieren. Salze, deren Kationen ungepaarte Elektronenspins besitzen, zeigen hohe paramagnetische Suszeptibilitäten (20-2). Die Kationen verhalten sich hierbei wie kleine Magneten, die sich in der Richtung eines äußeren magnetischen Feldes ausrichten: Das Salz wird magnetisiert. Wenn man das äußere Feld entfernt, dann orientieren sich die kleinen Kationmagneten wieder aufs Geratewohl, und das Salz entmagnetisiert sich.

Abb. 3.11 zeigt einen für die adiabatische Entmagnetisierung verwendeten Apparat. Das Salz, z.B. Gadoliniumsulfat, bringt man in die innere Kammer eines doppelten DEWAR-Gefäßes. Das Salz wird mit flüssigem Helium (um die innere Kammer herum) gekühlt und gleichzeitig magnetisiert. Die »Magnetisierungsenthalpie« wird vom Helium übernommen; anschließend wird das flüssige Helium abgepumpt und das gekühlte magnetisierte Salz durch die adiabatische Wand des evakuierten Raumes thermisch von seiner Umgebung isoliert. Hierauf

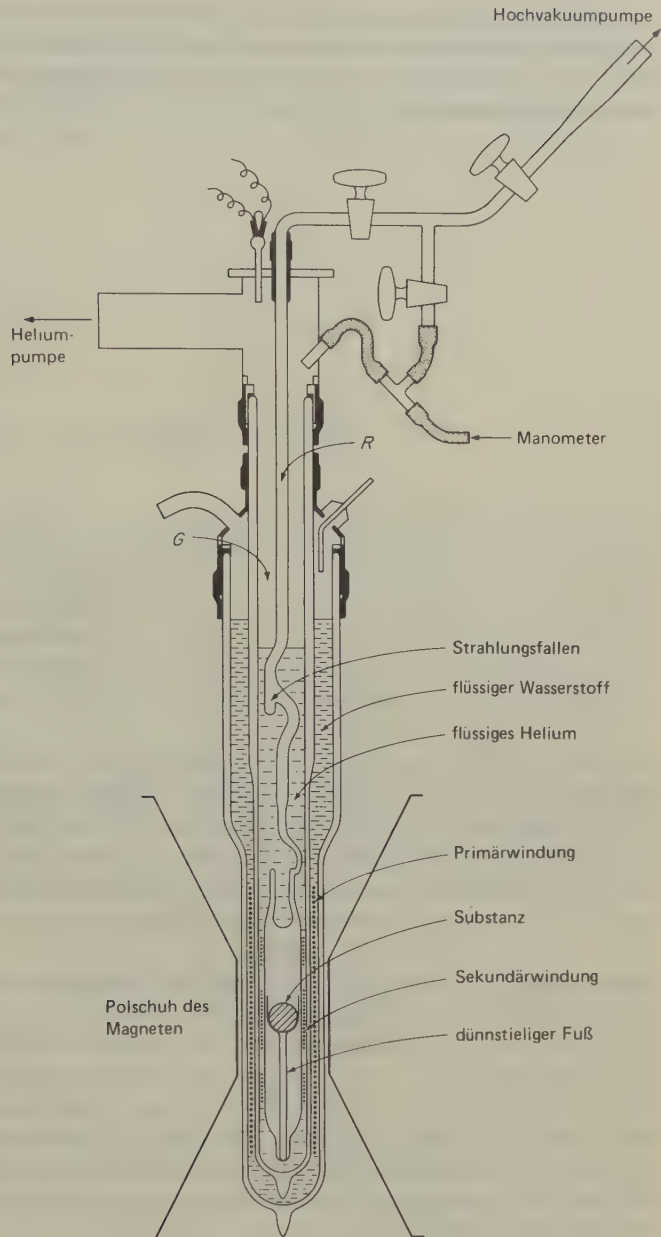


Abb.3.11 Der in Leiden verwendete Entmagnetisierungskryostat (nach D. de Klerk und M.J. Steenland, Kamerlingh-Onnes Laboratorium, Leiden).

reduziert man das magnetische Feld auf null; die Elektronenspins desorientieren sich. Mit $q = 0$ muß die Temperatur des Salzes sinken. (Die Entmagnetisierung ist nicht streng reversibel; wir machen aber keinen schweren Fehler, wenn wir sie als reversibel ansehen.)

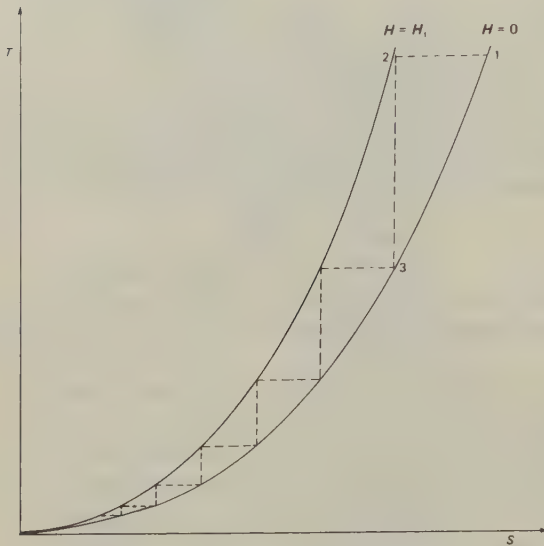


Abb. 3.12 Darstellung der Abkühlung durch adiabatische Entmagnetisierung in einem TS -Diagramm (Un-erreichbarkeit des absoluten Nullpunkts).

Abb. 3.12 stellt das Experiment von GIAUQUE in einem TS -Diagramm dar. Die obere Kurve in diesem Diagramm zeigt die Temperaturabhängigkeit der Entropie für das magnetisierte Salz in einem Feld von $H = H_i$, die untere Kurve zeigt die entsprechende Abhängigkeit für das entmagnetisierte Salz ($H = 0$).

Bei einer beliebigen, jedoch konstanten Temperatur befindet sich das magnetisierte Salz in einem Zustand niedrigerer Entropie als das entmagnetisierte Salz. Bei konstanter Temperatur bedeutet der Übergang *entmagnetisiertes Salz* \rightarrow *magnetisiertes Salz* zugleich einen Übergang von einem Zustand höherer in einen Zustand niedrigerer Entropie und Energie (Übergang 1 \rightarrow 2). In dieser Hinsicht entspricht die Magnetisierung eines Salzes dem Erstarren einer Schmelze, also dem Übergang *flüssig* \rightarrow *fest*. Wenn man das magnetische Feld aufhebt, dann erleidet das System eine isentropische Änderung ($\Delta S = 0$); es kehrt also zurück auf die für $H = 0$ geltende Kurve (Übergang 2 \rightarrow 3). Es ist augenscheinlich, daß bei diesem Übergang die Temperatur absinken muß. (Beim ersten derartigen Experiment betrug die magnetische Feldstärke $H_i = 640\,000 \text{ A m}^{-1}$; die Temperatur fiel von 1,50 K auf 0,25 K.)

Im Jahre 1950 erreichten Forscher in Leiden durch die adiabatische Entmagnetisierung eines paramagnetischen Salzes eine Temperatur von 0,0014 K. Noch niedrigere Temperaturen wurden durch die Anwendung desselben Prinzips auf kernmagnetische Momente erzielt; die gegenwärtig niedrigste, in einem Laboratorium je erzeugte Temperatur beträgt 10^{-7} K . Die Messung solch niedriger

Temperaturen stellt natürlich ein besonderes Problem dar. Ein Dampfdruckthermometer auf der Basis von Helium arbeitet befriedigend bis zu Temperaturen von etwa 1 K. Unterhalb dieser Temperatur können uns die magnetischen Eigenschaften selbst eine vernünftige Temperaturskala liefern. So kann z. B. das Gesetz von CURIE-WEISS für die paramagnetische Suszeptibilität verwendet werden:

$$\chi = A + \frac{C}{T}$$

(A und C sind Konstanten.)

23. Der III. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Tatsache, daß es möglich war, sich dem absoluten Nullpunkt bis auf 10^{-7} K zu nähern, könnte zu dem Gedanken verführen, daß es bis 0 K nur noch ein kleiner Schritt sei, der leicht getan werden könne. Dies ist keineswegs der Fall. Die eingehende Analyse der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Experimente zeigt vielmehr, daß es unmöglich ist, den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Abb. 3.13 zeigt die Situation, der wir hier gegenüberstehen. Die bei den aufeinanderfolgenden Prozessen der isothermen Magnetisierung und adiabatischen Entmagnetisierung erzielbaren Abkühlungsschritte werden von Mal zu Mal kleiner. Selbst wenn wir also diese Schritte vollständig reversibel durchführen könnten, dann würden wir den absoluten Nullpunkt als Grenzwert erst mit dem letzten einer unendlich langen Serie von Schritten erreichen. Dabei sind alle möglichen Abkühlungsmechanismen derselben Begrenzung unterworfen. Wir postulieren daher den *III. Hauptsatz der Thermodynamik*, ähnlich wie wir es schon für den I. und II. Hauptsatz getan hatten, als eine induktive Verallgemeinerung:

Es ist unmöglich, durch irgendeine Prozedur, und sei sie noch so idealisiert, die Temperatur irgendeines Systems durch eine endliche Anzahl von Schritten auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu senken.*

Wenn wir uns noch einmal die Abb. 3.13 ansehen, dann bemerken wir, daß die Unmöglichkeit, den absoluten Nullpunkt zu erreichen, mit der Tatsache verknüpft ist, daß sich die zu den magnetisierten und entmagnetisierten Zuständen gehörenden Entropien bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt immer mehr angleichen. Die bei einer isothermen Magnetisierung zu beobachtende Entropieabnahme strebt also in der Nähe des absoluten Nullpunkts gegen null. Dies gilt natürlich nicht nur für den magnetischen, sondern auch für jeden anderen Ab-

* R. H. FOWLER und E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, London 1940, S. 224.

kühlungsprozeß; immer werden wir für die beiden Zustände ein TS -Diagramm dieser Art bekommen. Wenn wir also irgendeinen isothermen und reversiblen Übergang $a \rightarrow b$ betrachten, dann fordert der III. Hauptsatz der Thermodynamik, daß die mit diesem Übergang verknüpfte Entropieänderung bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen 0 strebt; es ist also:

$$S_0^b - S_0^a = \Delta S_0 = 0 \quad [3.62]$$

Diese Aussage des III. Hauptsatzes entspricht dem berühmten *Wärmethorem*, das von WALTHER NERNST 1906 aufgestellt wurde:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S \rightarrow 0$$

Es besagt nur, daß die mit irgendwelchen Zustandsänderungen in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes verknüpften Entropieänderungen gegen null streben. Es sagt also nichts aus über den Absolutwert der Entropie beim absoluten Nullpunkt. PLANCK ging einen Schritt weiter und formulierte das NERNSTSche Wärmethorem folgendermaßen: *Beim absoluten Nullpunkt verschwindet die Entropie reiner fester Körper.*

Wohl die erste befriedigende Formulierung des III. Hauptsatzes wurde von G. N. LEWIS und M. RANDALL in der ersten Auflage ihres Buches *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances* (1923) gegeben:

Wenn man die Entropie der Elemente in irgendeinem kristallinen Zustand beim absoluten Nullpunkt der Temperatur gleich null setzt, dann hat jeder Stoff eine bestimmte positive Entropie. Am absoluten Nullpunkt der Temperatur kann die Entropie den Wert 0 annehmen; sie tut dies bei völlig geordneten Kristallen.*

24. Erläuterung des III. Hauptsatzes der Thermodynamik

Bei unseren bisherigen thermodynamischen Betrachtungen haben nur Änderungen oder Unterschiede der Entropie eine physikalische Bedeutung. Wenn wir von der Entropie einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur sprechen, dann meinen wir den Unterschied zwischen ihrer Entropie bei der betrachteten Temperatur und ihrer Entropie bei irgendeiner anderen Temperatur, gewöhnlich 0 K. Da sich die chemischen Elemente bei irgendeinem physikalisch-chemischen Prozeß nicht ändern, können wir irgendwelche willkürlichen Werte auf die Entropien der Elemente bei 0 K beziehen; hierdurch werden die bei einem chemischen oder physika-

* Es gibt einen Fall, bei dem auch eine Flüssigkeit bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt die Entropie 0 annimmt: *superfluides Helium*.

lischen Vorgang beobachteten Entropieänderungen nicht betroffen. Es ist daher sehr bequem, die Nullpunksentropie S_0 für alle chemischen Elemente gleich 0 zu setzen. Dies wurde zuerst von MAX PLANCK 1912 vorgeschlagen und später in die Formulierung von LEWIS und RANDALL einbezogen.

Aus [3.62] folgt daher, daß die Entropien aller reinen chemischen Verbindungen in ihren stabilen Zuständen bei 0 K ebenfalls den Wert 0 annehmen: sie bilden sich ja aus den Elementen, für die als Nullpunksentropie der Wert 0 festgelegt wurde. Dies bedeutet, daß wir die Konstante S_0 in [3.61] gleich 0 gesetzt haben.

Als Beispiel für die Diskussion des III. Hauptsatzes wollen wir den elementaren Schwefel betrachten. Wir setzen für den rhombischen Schwefel $S_0 = 0$ und bestimmen für den monoklinen Schwefel experimentell den Wert für S_0 . Die Übergangstemperatur für $S(\text{rhombisch}) \rightarrow S(\text{monoklin})$ beträgt 368,5 K; die Umwandlungsenthalpie beträgt 401,7 J/mol. Aus [3.61] erhalten wir:

$$S_{368,5}^{\text{rh}} = S_0^{\text{rh}} + \int_0^{368,5} \frac{C_P}{T} dT$$

$$S_{368,5}^{\text{mono}} = S_0^{\text{mono}} + \int_0^{368,5} \frac{C_P}{T} dT$$

Um den Wert für S_0^{mono} zu bestimmen, müssen wir die Wärmekapazitäten des unterkühlten monoklinen Schwefels von 0 bis 368,5 K bestimmen. Dies macht keine Schwierigkeiten, da die Umwandlungsgeschwindigkeit des monoklinen in den rhombischen Schwefel bei tiefen Temperaturen sehr klein ist. Es konnten also genaue Werte für die Wärmekapazitäten des monoklinen und des rhombischen

Schwefels bestimmt werden. Durch Integration der beiden Funktionen $\frac{C_P}{T}(T)$ erhalten wir:

$$S_{368,5}^{\text{rh}} = S_0^{\text{rh}} + (36,86 \pm 0,20) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{368,5}^{\text{mono}} = S_0^{\text{mono}} + (37,82 \pm 0,40) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Es ist daher:

$$S_{368,5}^{\text{rh}} - S_{368,5}^{\text{mono}} = S_0^{\text{rh}} - S_0^{\text{mono}} - (0,96 \pm 0,65) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Aus den Werten für die Umwandlungsenthalpie und die Umwandlungstemperatur erhalten wir andererseits:

$$S_{368,5}^{\text{rh}} - S_{368,5}^{\text{mono}} = \frac{-401,7}{368,5} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = (-1,09 \pm 0,01) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Es ist daher:

$$S_0^{\text{rh}} - S_0^{\text{mono}} = (-0,15 \pm 0,65) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Innerhalb der Fehlergrenze ist dies gleich 0. Wenn wir also $S_0^{\text{th}} = 0$ setzen, dann ist auch $S_0^{\text{mono}} = 0$.

Die Gültigkeit des III. Hauptsatzes wurde durch viele Untersuchungen dieser Art nachgewiesen, und zwar sowohl an Elementen als auch an kristallinen Verbindungen. Wir dürfen allerdings dabei nicht vergessen, daß strenggenommen nur für perfekte Einkristalle $S_0 = 0$ ist. Für Gläser, feste Lösungen und Kristalle mit Gitterfehlern, die selbst in der Nähe des absoluten Nullpunktes noch eine gewisse strukturelle Unordnung beibehalten, ist also $S_0 \neq 0$. Die Deutung solcher Ausnahmen folgt so zwanglos aus der statistischen Interpretation der Entropie, daß wir erst im 5. Kapitel (statistische Mechanik) hierauf zurückkommen werden.

Aus dem Verschwinden der Entropiefunktion beim absoluten Nullpunkt folgt, daß auch die Wärmekapazitäten gegen null streben. Damit werden aber in der Nähe des absoluten Nullpunktes C_p und C_v identisch. Hieraus folgt weiterhin, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes keine thermische Ausdehnung zu beobachten ist.

25. Die Bestimmung absoluter Entropien nach dem III. Hauptsatz

Wir können nun aus der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten und deren Extrapolation auf 0 K *absolute Entropien* oder *Entropien nach dem III. Hauptsatz* berechnen. Diese Werte sind wiederum sehr wichtig bei der Berechnung chemischer Gleichgewichte. Als Beispiel zeigt Tab. 3.2 die Bestimmung der Standardentropie S_{298}^\ominus für Chlorwasserstoffgas.

Beitrag	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1. Extrapolation von $0 \cdots 16 \text{ K}$ (nach der DEBYESchen Theorie, Abschnitt 21-34)	1,3
2. $\int C_p d \ln T$ für HCl I von $16 \cdots 98,36 \text{ K}$	29,5
3. Übergang $\text{HCl I} \rightarrow \text{II}$, 1190/98,36	12,1
4. $\int C_p d \ln T$ für HCl II von $98,36 \cdots 158,91 \text{ K}$	21,1
5. Schmelzen, 1992/158,91	12,6
6. $\int C_p d \ln T$ für HCl (l) von $158,91 \cdots 188,07 \text{ K}$	9,9
7. Verdampfen, 16150/188,07	85,9
8. $\int C_p d \ln T$ für HCl (g) von $188,07 \cdots 298,15 \text{ K}$	13,5
	$S_{298,15}^\ominus = 185,9$

Tab. 3.2 Standardentropie des gasförmigen HCl aus experimentell bestimmten Wärmekapazitäten.

Der Wert von $S_{298}^\ominus = (185,9 \pm 0,4) \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ gilt für HCl bei 298,15 K und 1,013 bar Druck; durch eine kleine Korrektur wegen des nichtidealen Verhaltens des Gases gelangen wir zum tatsächlichen Wert von $186,6 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Tab. 3.3

Substanz	S_{298}^\ominus	Substanz	S_{298}^\ominus
<i>Gas</i>		<i>Gas</i>	
H ₂	130,59	CO ₂	213,7
D ₂	144,77	H ₂ O	188,72
HD	143,7	NH ₃	192,5
N ₂	191,5	SO ₂	248,5
O ₂	205,1	CH ₄	186,2
Cl ₂	223,0	C ₂ H ₂	200,8
HCl	186,6	C ₂ H ₄	219,6
CO	197,5	C ₂ H ₆	229,5
<i>Flüssigkeiten</i>		<i>Flüssigkeiten</i>	
Quecksilber	76,02	Benzol	173,0
Brom	152,0	Toluol	220,0
Wasser	70,00	Brombenzol	208,0
Methanol	127,0	n-Hexan	296,0
Ethanol	161,0	Cyclohexan	205,0
<i>Festkörper</i>		<i>Festkörper</i>	
C (Diamant)	2,44	I ₂	116,1
C (Graphit)	5,694	NaCl	72,38
S (rhombisch)	31,9	LiF	37,1
S (monoklin)	32,6	LiH	247,0
Ag	42,72	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	305,0
Cu	33,3	CuSO ₄	113,0
Fe	27,2	AgCl	96,23
Na	51,0	AgBr	107,1

Tab. 3.3 Standardentropien (J K⁻¹ mol⁻¹) nach dem III. Hauptsatz
(Standardzustand bei 298,15 K).

zeigt eine Anzahl von Entropiewerten, die nach dem III. Hauptsatz berechnet wurden.

Die Standardentropieänderung ΔS^\ominus einer chemischen Reaktion kann unmittelbar berechnet werden, wenn die Standardentropien der Reaktionsprodukte und Ausgangsstoffe bekannt sind:

$$\Delta S^\ominus = \sum v_i S_i^\ominus$$

Für v_i setzen wir die jeweiligen Molzahlen in der Reaktionsgleichung ein, und zwar mit positivem Vorzeichen für Reaktionsprodukte, mit negativem für Ausgangsstoffe.

Der III. Hauptsatz läßt sich experimentell wohl am besten dadurch nachprüfen, daß man die nach den beiden verschiedenen Methoden berechneten Werte für ΔS^\ominus vergleicht:

ΔS^\ominus wird einmal nach dem III. Hauptsatz, also aus den bis hinunter zu tiefen Temperaturen (meist 15 K, flüss. H₂) gemessenen Wärmekapazitäten, zum ande-

Reaktion	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta S^\ominus}{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ (III. Hs.)	$\frac{\Delta S^\ominus}{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ (exp.)	Methode
$Ag(s) + \frac{1}{2} Br_2(l) \rightarrow AgBr(s)$	265,9	$-12,6 \pm 0,7$	$-12,6 \pm 0,4$	EMK
$Ag(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow AgCl(s)$	298,15	$-57,9 \pm 1,0$	$-57,4 \pm 0,2$	EMK
$Zn(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$	298,15	$-100,7 \pm 1,0$	$-101,4 \pm 0,2$	K und ΔH
$C + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$	298,15	$84,8 \pm 0,8$	$89,45 \pm 0,2$	K und ΔH
$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	298,15	$160,7 \pm 0,8$	$159,1 \pm 0,8$	K und ΔH

Tab. 3.4 Nachprüfung des III. Hauptsatzes der Thermodynamik.

ren aus Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien oder aus Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft elektrolytischer Zellen berechnet (12-7). Tab. 3.4 zeigt einige solche Vergleiche. Die Abweichungen liegen meist innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Eine Ausnahme bildet das CO, dessen Entropie nach dem III. Hauptsatz um etwa $4,7\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ zu niedrig liegt. Die Ursache für diese Diskrepanz werden wir nach der statistischen Deutung der Entropie (Kapitel 5) verstehen. Hier sei schon vorweggenommen, daß CO bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt keinen perfekten Kristall bilden kann, da es zwei mögliche Orientierungen der CO-Molekeln gibt (Kopf-Schwanz und Kopf-Kopf), die sich in ihrer Energie nur wenig unterscheiden. Ähnliches gilt für das (lineare) N_2O (S. 226).

Die Nützlichkeit von Entropiewerten nach dem III. Hauptsatz für die Berechnung chemischer Gleichgewichte hat zu einer intensiven Entwicklung von Methoden zur Messung von Wärmekapazitäten bei tiefen Temperaturen geführt. Als Kühlmittel werden meist flüssiger Wasserstoff und flüssiges Helium verwendet. Das Prinzip dieser Methoden besteht in einer sorgfältigen Messung des Temperaturanstieges, den man in einer völlig abgeschlossenen, gewogenen Probe durch eine bestimmte, genau gemessene Energiemenge (meist elektrische Energie) erzielt.

4. Kapitel

Die kinetische Theorie

*Und es ist das ewig Eine,
das sich vielfach offenbart:
klein das Große, groß das Kleine,
alles nach der eignen Art;
immer wechselnd, fest sich haltend,
nah und fern und fern und nah,
so gestaltend, umgestaltend –
Zum Erstaunen bin ich da.*

JOHANN WOLFGANG GOETHE

Die Thermodynamik ist eine Wissenschaft, die sich mit makroskopischen Eigenschaften der Dinge befaßt. Die Gegenstände ihres Interesses sind unseren Sinnen noch mehr oder minder zugänglich: Drücke, Volumina, Massen, Temperaturen und Energien. Sie versucht Beziehungen unter diesen Größen aufzustellen, trachtet aber nicht danach, ihre eigentliche Natur aufzuklären.

Die Thermodynamik erlaubt uns also, Beziehungen zwischen makroskopischen Eigenschaften von Systemen herzuleiten; sie kann aber nicht erklären, warum ein System einen bestimmten Zahlenwert für eine bestimmte Größe zeigt. So können wir thermodynamisch eine Beziehung zwischen der Schmelztemperatur eines Stoffes und dem äußeren Druck [6.20] ableiten, nicht jedoch die Tatsache erklären, daß der Schmelzpunkt von Silber bei 1,013 bar 1234 K beträgt. Um die makroskopischen Eigenschaften der Materie und ihren jeweiligen Zahlenwert zu verstehen, müssen wir eine Theorie aufstellen, die eine Deutung des Makrokosmos durch Elementarteilchen, Kraftfelder und andere Struktur- und Wechselwirkungsprinzipien ermöglicht.

1. Atome

Das Wort *Atom* wurde vom griechischen Wort *ατομος* hergeleitet, welches *unteilbar* bedeutet. Von den Atomen nahm man an, daß sie die kleinsten und ewig bestehenden Bausteine der Materie seien. Unsere Kenntnis des griechischen Atomismus stammt hauptsächlich von dem langen Gedicht des römischen Schriftstellers LUCRETIVUS (*De Rerum Natura*, 1. Jahrhundert v. Chr.), welcher die Theorien von EPIKUR und DEMOKRIT interpretierte.

DEMOKRIT nahm an, daß die Eigenschaften von Stoffen durch die Form ihrer

Atome festgelegt seien. So seien die Atome des Eisens hart und zäh mit einer Art Rückgrat, das sie in einem festen Verband zusammenhielt; Wasserstoffatome seien weich und gleitend wie Mohnsamen; Atome des Salzes seien scharf und eckig und stächen in die Zunge; wirbelnde Luftatome durchdrängen jede Materie. Spätere Philosophen diskreditierten die Atomtheorie. Sie hielten es für kaum vorstellbar, daß die vielen Qualitäten der Materie durch Atome zu erklären seien. Dieses Problem findet sich schon angedeutet in einem der spärlichen Fragmente des DEMOKRIT (etwa 420 v. Chr.), die bis heute erhalten geblieben sind:

Der Verstand sagt: »Scheinbar gibt es Farbe, scheinbar Süße, scheinbar Bitterkeit. In Wirklichkeit gibt es nur Atome und den leeren Raum.«

Die Sinne sagen: »Armer Verstand, hoffst du, uns zu besiegen, da du doch von uns deine eigentlichen Wahrnehmungen geborgt hast? Dein Sieg ist in Wirklichkeit deine Niederlage.«

Die meisten Naturphilosophen folgten lange Zeit der wegen ihrer Symmetrie verführerischen Auffassung von HERAKLIT und ARISTOTELES, wonach die Materie aus den vier Elementen Feuer, Wasser, Luft und Erde in verschiedenen Zusammensetzungen gebildet wird; die Elemente wiederum sollen sich mit den vier Eigenschaften heiß, kalt, trocken und feucht zu beliebigen binären Kombinationen vereinigen lassen. Bis zum 17. Jahrhundert waren die Atome fast vergessen, bis zu einer Zeit also, in der die Alchimisten den Stein der Weisen suchten, durch welchen die aristotelischen Elemente so zusammengemischt werden sollten, daß Gold entstünde.

Die Schriften des DESCARTES (1596–1650) verhalfen der Idee der Korpuskularstruktur der Materie wieder zu Ansehen. GASSENDI (1592–1652) führte viele der Konzeptionen der gegenwärtigen Atomtheorie ein; seine Atome waren fest und bewegten sich im leeren Raum nach zufälligen Gegebenheiten, indem sie miteinander zusammenstießen. Diese Vorstellungen wurden durch HOOKE erweitert, der im Jahre 1678 zuerst feststellte, daß die *Elastizität* eines Gases von den Zusammenstößen seiner Atome mit den umgebenden Gefäßwänden herrührte. Im Jahre 1738 lieferte DANIEL BERNOULLI eine mathematische Behandlung dieses Modells und leitete das BOYLESche Gesetz durch Betrachtung der Zusammenstöße der Atome mit den Gefäßwänden korrekt ab. Diese Arbeit wurde volle 120 Jahre übersehen, bis sie im Jahre 1859 »wiederentdeckt« wurde.

2. Molekeln

BOYLE hatte die alchimistische Vorstellung aufgegeben und definierte Elemente als Stoffe, die im Laboratorium nicht weiter zerlegt werden konnten. Das chemische Denken war jedoch bis zu den Arbeiten von ANTOINE LAVOISIER (zwi-

schen 1772 und 1783) noch beherrscht von der Phlogistontheorie* (BECHER und STAHL), die recht eigentlich ein Überbleibsel alchimistischer Konzeptionen darstellte. Durch die Arbeiten von LAVOISIER gewann das Wort *Element* seine moderne Bedeutung, und die Chemie wurde eine quantitative Wissenschaft. Die *Gesetze der konstanten und der multiplen Proportionen* waren wohlfundiert, als JOHN DALTON 1808 sein *Neues System der chemischen Philosophie* veröffentlichte.

DALTON sagte, daß die Atome jedes Elements eine charakteristische Atommasse besäßen und daß es Atome seien, die sich bei chemischen Reaktionen miteinander vereinigten. Diese Hypothese lieferte eine Erklärung für die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen. DALTON hatte jedoch keine unangreifbare Methode zur Bestimmung von Atommassen, und er machte die nicht begründete Annahme, daß in der »allgemeinsten« (im Sinne von stabilsten) Verbindung zwischen zwei Elementen jeweils ein Atom von jedem Element miteinander verknüpft seien.

Etwa zur selben Zeit studierte GAY-LUSSAC die chemischen Reaktionen von Gasen und fand, daß die Verhältnisse der miteinander reagierenden *Volumina* kleine ganze Zahlen ergaben. Diese Entdeckung lieferte eine logischere Methode für die Ermittlung relativer Atommassen. GAY-LUSSAC, BERZELIUS u. a. hatten die Vorstellung, daß das von den Atomen eines Gases eingenommene Volumen sehr klein sein müsse im Vergleich zu dem gesamten Gasvolumen; dann aber sollten gleiche Volumina irgendeines Gases auch eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten. Die Massen solcher gleichen Volumina würden dann auch proportional den Atommassen sein. Diese Vorstellung fand bei Dalton und vielen seiner Zeitgenossen eine kühle Aufnahme; sie beriefen sich dabei auf Reaktionen wie die Oxidation des Stickstoffs, die sie in der folgenden Weise schrieben: $N + O \rightarrow NO$. Experimentell wurde gefunden, daß das Stickoxid dasselbe Volumen einnehme wie der Stickstoff und der Sauerstoff, aus dem es gebildet wurde, – obwohl es offensichtlich nur halb so viele »Atome« enthielt. (Die Elementarteilchen einer Verbindung, die wir Molekeln nennen, wurden damals die »Atome« einer Verbindung genannt.)

Es dauerte sehr lange, bis die meisten Chemiker die Lösung dieses Problems verstanden hatten, obwohl AMEDEO AVOGADRO schon 1811 eine überzeugende Lösung vorgeschlagen hatte. Er veröffentlichte im *Journal de physique* einen Aufsatz, in dem *Atome* und *Molekeln* klar unterschieden wurden. Die »Atome« des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs sind in Wirklichkeit Molekeln, die jeweils zwei Atome enthalten. Gleiche Volumina beliebiger Gase sollten dieselbe Anzahl an Molekeln enthalten (AVOGADROSCHES Prinzip).

Da die in Gramm aufgewogene relative Molmasse (1 mol) beliebiger definierter Stoffe dieselbe Anzahl an Molekeln enthält, müßte nach dem AVOGADROSCHEN Prinzip das Molvolumen aller Gase gleich sein. Inwieweit reale Gase dieser Regel entsprechen, zeigen die in Tab. 4.1 zusammengefaßten Molvolumina verschiedener Gase, die aus den experimentell bestimmten Gasdichten berechnet wurden.

* Ein Körnchen Wahrheit steckte aber, wie in jeder, so auch in dieser Theorie. Wenn das *Phlogiston* die *Elektronen* sind, dann kann man den Verlust des metallischen Charakters beim Entweichen des Phlogistons durchaus konform mit der Auffassung von Becher und Stahl formulieren: $Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$.

Wasserstoff	22,432	Argon	22,390
Helium	22,396	Chlor	22,063
Methan	22,377	Kohlendioxid	22,263
Stickstoff	22,403	Ethan	22,172
Sauerstoff	22,392	Ethen	22,246
Ammoniak	22,094	Ethin	22,085

Tab. 4.1 Molvolumina von Gasen (10^{-3} m^3) bei 273,15 K und $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Für ein ideales Gas würde das Molvolumen bei 273,15 K und $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $0,022414 \text{ m}^3$ betragen. Die Zahl der Molekeln in einem Mol nennt man heute die AVOGADROSCHESKE KONSTANTE L . Die bisher verbreitete Bezeichnung »Loschmidtsche Konstante« ist der Bezeichnung Avogadrosche Konstante gewichen. Mit dem Symbol L soll die Erinnerung an J. LOSCHMIDT wachgehalten werden, der 1865 als erster einen Zahlenwert dieser Konstanten bestimmte.

Die Arbeit von Avogadro wurde ignoriert, bis sie durch CANNIZZARO auf einer Konferenz in Karlsruhe 1860 kraftvoll vorgetragen wurde. Der Grund für diese Vernachlässigung war wahrscheinlich das tiefwurzelnde Gefühl, daß chemische Kombinationen durch eine Affinität zwischen ungleichen Elementen zustande kämen. Nach den elektrochemischen Entdeckungen von GALVANI und VOLTA wurde diese Affinität allgemein der Anziehungskraft zwischen ungleichen Ladungen zugeschrieben. Die Vorstellung, daß sich zwei gleiche Atome, also z. B. zwei Wasserstoffatome, zu einer Wasserstoffmolekel H_2 zusammenfügen könnten, war für die chemische Philosophie des frühen 19. Jahrhunderts abschreckend.

3. Die kinetische Theorie der Wärme

Aus dem Phänomen der Reibung kennen selbst primitive Völker den Zusammenhang zwischen Wärme und Bewegung: Wohl das erste Feuerzeug bestand aus einem mit Zunder gefüllten Loch in einem Brett, in dem ein Holzstab rasch gedreht wurde. Als die kinetische Theorie im 17. Jh. allgemein anerkannt war, betrachtete man die Wärme als identisch mit der mechanischen Bewegung kleiner Teilchen. FRANCIS BACON (1561–1626) schrieb:

Wenn ich von Bewegung spreche, also von einer Art, zu der auch die Wärme gehört, dann meine ich damit nicht, daß Wärme Bewegung erzeugt oder daß Bewegung Wärme erzeugt (obwohl beides in gewissen Fällen richtig sein kann), sondern daß die Wärme in ihrer Essenz und in ihrem eigentlichen Wesen Bewegung darstellt und nichts sonst... Wärme ist eine expansive Bewegung, nicht einheitlich in einem ganzen Körper, aber in kleineren Teilen dieses Körpers... Der Körper nimmt eine wechselnde Bewegung an, die unaufhörlich zittert, strebt und kämpft und die durch Gegenwirkung erzeugt wird, genau so, wie auch die Wut des Feuers und die der Hitze entsteht.

Obwohl solche Vorstellungen lange Jahre allgemein diskutiert wurden, war die kalorische Theorie, welche die Wärme als masselose Flüssigkeit auffaßte, die Arbeitshypothese der meisten Naturphilosophen, bis die quantitative Arbeit von RUMFORD und JOULE die allgemeine Anerkennung der mechanischen Theorie der Wärme brachte. Diese mechanische Theorie wurde dann von 1860 bis 1890 durch BOLTZMANN, MAXWELL, CLAUSIUS und andere weiter entwickelt.

Nach den Grundprinzipien der kinetischen Theorie sind sowohl die Temperatur als auch der Druck Manifestationen der Bewegungen der Molekeln. Die Temperatur ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Translationen der Molekeln; die Ursache des Druckes ist die mittlere Kraft, die sich aus den wiederholten Zusammenstößen der Molekeln mit den Gefäßwänden ergibt.

4. Die Barometerformel

In fluiden Körpern in einem Schwerfeld überlagert sich dem von der Bewegung der Teilchen herrührenden Druck ein Schweredruck, der mit zunehmender Entfernung der jeweiligen Meßstelle vom Schwerzentrum abnimmt. In Dispersionen und Gasen stellt sich ein Sedimentationsgleichgewicht ein, das sich in der Erdatmosphäre durch eine Abnahme der Dichte mit zunehmender Höhe von der Erdoberfläche äußert.

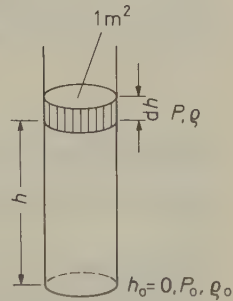


Abb. 4.1 Barometerformel

Wenn wir die (zweifelloos unzulässigen) Vereinfachungen machen, daß sich die Luft wie ein ideales Gas verhalte und zudem die Temperatur in dem von uns betrachteten System konstant sei, dann läßt sich eine Formel für die Abhängigkeit des Luftdrucks von der Höhe des Meßpunkts in der Erdatmosphäre ableiten. Wir betrachten eine Luftsäule (Abb. 4.1) mit einer Höhe h und einem Querschnitt von 1 m^2 . In der Höhe $h + dh$ hat sich das Gewicht der Luftsäule je Flächeneinheit um $\rho g dh$ geändert; hierin sind ρ die Dichte der Luft und g die Erdbeschleunigung. Der Druckunterschied zwischen h und dh ist gleich dieser Gewichtsänderung je Flächeneinheit:

$$-dP = \rho g dh. \quad [4.1]$$

Mit

$$\varrho = \frac{PM}{RT}$$

wird

$$-\frac{dP}{P} = \frac{Mg}{RT} dh \quad [4.2]$$

Durch Integration in den Grenzen P_0 bei $h = 0$ und P in der Höhe h erhalten wir

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$

und

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad [4.3]$$

Nun ist Mgh nichts anderes als die molare potentielle Gravitationsenergie, E_{pot}^m , in der Höhe h ; damit wird

$$P = P_0 e^{-\frac{E_{pot}^m}{RT}} \quad [4.4]$$

In dieser Barometerformel stecken die anfangs zitierten Vereinfachungen; sie gilt daher nur näherungsweise.

5. Die BROWNSche Bewegung, Bestimmung der AVOGADRO-Konstante nach PERRIN

Die Barometerformel fordert eine exponentielle Abnahme des Drucks und damit der Dichte der Luft in Abhängigkeit von der Höhe der Luftsäule. Dies entspricht einem (visuell freilich nicht zugänglichen) Sedimentationsgleichgewicht, wie es in Abb. 4.2 dargestellt ist. Bei der Ableitung der Barometerformel haben wir vor-

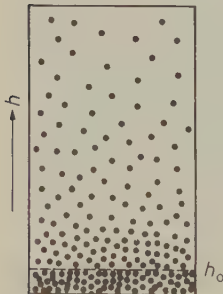


Abb. 4.2 Sedimentationsgleichgewicht

ausgesetzt, daß sich das betrachtete Luftvolumen in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinde; nach der kinetischen Theorie bedeutet dies, daß die kinetische Energie der Molekeln durch elastische Stöße gleichmäßig auf das ganze System verteilt ist und daß auch die Stoßrichtungen statistisch verteilt sind (stationärer Zustand).

Der erste sichtbare Nachweis von Molekelstößen gelang 1827 dem Botaniker ROBERT BROWN; er beobachtete unter dem Mikroskop an suspendiertem Pflanzenpollen zitternde, auf's Geratewohl verlaufende Bewegungen. Fast 100 Jahre später erkannte JOHN PERRIN, daß suspendierte, sehr kleine Teilchen, die der Wirkung der Molekelstöße unterliegen, als Modell für das Sedimentationsgleichgewicht in der Luft dienen können. Zu seinem Experiment verwendete er durch Zentrifugieren fraktionierte, zuvor durch Fällung aus Lösung gewonnene Harzkügelchen (Mastix, Gummigutt) von gleichem Durchmesser (z. B. $0,6 \mu\text{m}$), die in Wasser suspendiert waren (Abb. 4.2).

Durch Beobachtung der Harzkügelchen im Ultramikroskop läßt sich deren Zahl (im Gesichtsfeld des Mikroskops) in Abhängigkeit von der Höhe h bestimmen. Da sich die Kügelchen im Ultramikroskop nur als Beugungsscheibchen darstellen, bestimmte PERRIN den Radius der Teilchen mit Hilfe des STOKESSchen Gesetzes aus der Sinkgeschwindigkeit der Teilchen in Wasser.

Der Druck in der Barometerformel ist proportional der Teilchenkonzentration und, bei gleichbleibendem Ausschnitt aus dem System, proportional der Zahl N der Teilchen, die für eine bestimmte dünne Schicht im Gesichtsfeld des Mikroskops gezählt wird. Durch Logarithmieren und Substitution erhalten wir daher:

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \frac{Mgh}{RT} \quad [4.5]$$

Das Produkt Mg in dieser Gleichung ist das Gewicht eines Mols der suspendierten Kügelchen; für dieses gilt:

$$Mg = Lm'g \quad [4.6]$$

Hierin ist L die Avogadro-Konstante und m' die Masse eines einzelnen Kügelchens in dem suspendierenden Medium. Für diese gilt wiederum:

$$m' = m \left(1 - \frac{\varrho_1}{\varrho} \right) \quad [4.7]$$

$m \triangleq$ Masse eines Harzkügelchens

$\varrho \triangleq$ Dichte des Harzes

$\varrho_1 \triangleq$ Dichte des Suspensionsmittels

Außerdem ist $m = \varrho V$ und $V = \frac{4\pi}{3} r^3$ mit

$V \triangleq$ Volumen und $r \triangleq$ Radius eines Harzkügelchens.

Damit wird

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{N}{N_0} &= - \frac{Lm'gh}{RT} \\
 &= - \frac{Lm \left(1 - \frac{\varrho_l}{\varrho} \right) gh}{RT} \\
 &= - \frac{L \frac{4\pi}{3} r^3 g (\varrho - \varrho_l) h}{RT}
 \end{aligned} \quad [4.8]$$

und schließlich

$$L = \ln \frac{N_0}{N} \cdot \frac{3RT}{4\pi r^3 g (\varrho - \varrho_l) h} \quad [4.9]$$

Aus zahlreichen Versuchen erhielt PERRIN als wahrscheinlichsten Wert für die AVOGADROSche Konstante $L = 6,8 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

6. Der Gasdruck

Im folgenden werden wir, in etwas modernerer Formulierung, die BERNOULLISCHE Ableitung des Gasdrucks aus den Eigenschaften der Gasmolekeln nachvollziehen. Abb. 4.3 zeigt eine ebene Wand mit der Fläche \mathcal{A} und eine Anzahl von N Molekeln, die sich mit zufälligen Geschwindigkeiten in einem Volumen V angrenzend zur Wand bewegen. Beim einfachsten Modell zur kinetischen Theorie der Gase nehmen wir an, daß das von den Molekeln selbst eingenommene Volumen gegenüber dem Gesamtvolumen des Gases vernachlässigt werden kann. Es wird weiterhin

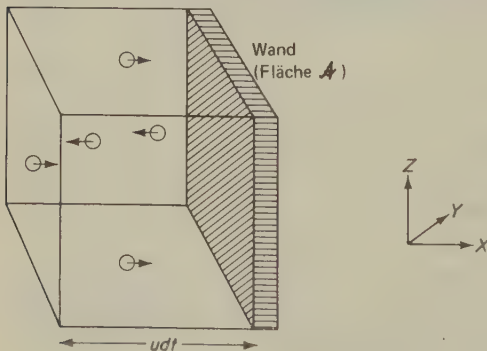


Abb. 4.3 Zusammenstoß von Molekeln, die eine Geschwindigkeitskomponente* zwischen u und $u+du$ haben, mit einer Wandfläche \mathcal{A} , auf der die X -Achse senkrecht steht. Der Druck des Gases auf die Wand läßt sich aus der Geschwindigkeit der Impulsübertragung auf die Wand (Kraft pro Flächeneinheit) berechnen.

angenommen, daß sich die Molekeln wie ideal-elastische Bälle verhalten, zwischen denen keinerlei Anziehungs- oder Abstoßungskräfte herrschen außer jenen, die bei Zusammenstößen auftreten. Ein Gas, das diesem Modell der kinetischen Theorie entspricht, nennen wir ein *perfektes* oder *ideales Gas*.

Wir betrachten nun alle Molekeln mit einer Geschwindigkeitskomponente in der X -Richtung, die zwischen u und $u + du$ liegt. Man beachte, daß die positive X -Achse senkrecht auf der Wand steht. Der Bruchteil $dN(u)/N$ der Molekeln mit einer Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ wird durch eine *Dichtefunktion* $f(u)$ spezifiziert; es ist:

$$\frac{dN(u)}{N} = f(u)du \quad [4.10]$$

Wir können also $f(u)du$ als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, mit der die molekulare Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ liegt. Da der Wert für u zwischen $-\infty$ und $+\infty$ liegen kann, ist die Wahrscheinlichkeit gleich eins, daß er irgendwo in diesem Bereich liegt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)du = 1 \quad [4.11]$$

Wir werden später in diesem Kapitel einen Ausdruck für $f(u)$ explizit ableiten; für die gegenwärtige Betrachtung brauchen wir diesen noch nicht.

In einem Zeitintervall dt wird jede Molekel mit einer positiven Geschwindigkeitskomponente ($u > 0$) zwischen u und $u + du$ mit der Wand zusammenstoßen, sofern die Molekel ursprünglich einen Abstand von höchstens udt von der Wand hatte. Die Zahl der Molekeln, die mit der Wand (Fläche \mathcal{A}) zusammenstoßen, ist also gleich der Zahl jener Molekeln innerhalb des angegebenen Geschwindigkeitsbereiches, die sich zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem Volumen der Fläche \mathcal{A} und der Dicke udt befinden, also im Volumen $\mathcal{A}udt$. Nach [4.10] beträgt die Zahl der Molekeln in dem angegebenen Geschwindigkeitsbereich je Volumeneinheit $(N/V)f(u)du$; die Zahl dieser besonderen Wandstöße in der Zeit dt beträgt also $(N/V)f(u)\mathcal{A}ududt$. Bei jedem Wandstoß erfährt eine Molekel eine Impulsumkehr von $+mu$ nach $-mu$; die Größe des Impulses ändert sich also um $2mu$. Für die Impulsänderung dp aufgrund aller dieser Wandstöße in der Zeit dt gilt also:

$$dp = 2mu(N/V)f(u)\mathcal{A}ududt = (2mu^2)(N/V)\mathcal{A}f(u)dudt$$

Der Beitrag dieser Wandstöße zum Druck ist die Kraft (Änderungsgeschwindigkeit des Impulses) je Flächeneinheit:

* Hierunter verstehen wir jene Geschwindigkeit in X -Richtung, die sich ergibt, wenn die in beliebige Raumrichtung zielende Bewegung eines Teilchens analytisch in die Komponenten zerlegt wird, die in Richtung der Koordinaten X, Y, Z zielen.

$$dP = \left(\frac{dp/dt}{\mathcal{A}} \right)$$

oder

$$dP = \frac{2mu^2}{V/N} f(u) du \quad [4.12]$$

Da nur die Molekeln mit positiver Geschwindigkeitskomponente zum Druck beitragen, gilt für den Gesamtdruck:

$$P = 2m \frac{N}{V} \int_0^{\infty} u^2 f(u) du$$

Das *mittlere Quadrat* dieser *Geschwindigkeitskomponente* ist definiert als

$$\overline{u^2} = \int_{-\infty}^{\infty} u^2 f(u) du$$

Die Dichtefunktion für die positiven Geschwindigkeiten muß dieselbe sein wie die für negative; es ist daher

$$\overline{u^2} = 2 \int_0^{\infty} u^2 f(u) du$$

Für den Druck eines perfekten Gases gilt also nach der kinetischen Theorie:

$$P = Nm \overline{u^2} / V \quad [4.13]$$

Der Betrag der Geschwindigkeit einer Gasmolekel steht mit den Geschwindigkeitskomponenten u , v und w in Richtung der drei senkrecht aufeinanderstehenden Achsen in folgender Beziehung:

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

Da es in einem ruhenden Gas keine Vorzugsrichtung gibt (ein solches Gas ist in bezug auf seine Molekelgeschwindigkeiten und sonstige molekularen Eigenschaften isotrop), gilt:

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = \overline{c^2}/3$$

Wenn wir dies in [4.13] einsetzen, dann erhalten wir:

$$P = Nm \frac{\overline{c^2}}{3V} \quad [4.14]$$

Die skalare Größe $\overline{c^2}$ ist das *mittlere Geschwindigkeitsquadrat* der Gasmolekeln. (Bei diesen Überlegungen ist zu beachten, daß die einzelnen Molekelgeschwindigkeiten und ihre Raumkomponenten Vektoren sind; durch Quadrieren erhält man die – skalaren – Beträge, die anschließend zum mittleren Geschwindigkeitsquadrat gemittelt werden.)

Die gesamte kinetische Translationsenergie der Molekeln beträgt:

$$E_t = N \left(\frac{1}{2} m \overline{c^2} \right)$$

Wenn wir die kinetische Energie in [4.14] einführen, dann erhalten wir

$$P = \frac{2}{3} \frac{E_t}{V} \quad \text{oder} \quad PV = \frac{2}{3} E_t \quad [4.15]$$

Da die kinetische Energie eine von den elastischen Zusammenstößen unabhängige Konstante ist, entspricht [4.15] dem BOYLESchen Gesetz. Ein perfektes Gas ließe sich demnach definieren als ein Gas, dessen Energie nur aus kinetischer Energie besteht.

7. Gasmischungen und Partialdrücke

Wenn wir das Korpuskularmodell eines perfekten Gases (4-4) für die Berechnung des Druckes einer Gasmischung verwenden, dann erhalten wir eine Summe von Ausdrücken wie [4.15], wobei wir für jedes Gas eine Gleichung anschreiben müssen:

$$P_1 = \frac{2}{3} \frac{E_{t1}}{V}$$

$$P_2 = \frac{2}{3} \frac{E_{t2}}{V} \quad \text{usw.}$$

P_1 (P_2 , P_3 ...) ist der Druck, den das Gas 1 (2, 3 ...) ausüben würde, wenn es das angebotene Gesamtvolumen alleine einnehmen würde. Diesen Druck nennen wir den *Partialdruck des Gases 1* (2, 3 ...).

Unser Modell fordert, daß die Gasmolekeln nur durch elastische Zusammenstöße miteinander in Wechselwirkung treten können. Die Translationsenergie der Gasmischung muß also gleich der Summe der Translationsenergien der Komponenten sein:

$$E_t = E_{t1} + E_{t2} \dots E_{ti}$$

Nach [4.15] ist der Gesamtdruck der Mischung:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E_t}{V}$$

Es ist daher:

$$P = P_1 + P_2 \cdots + P_c \quad [4.16]$$

Dies ist das *DALTONSche Gesetz der Partialdrücke*, welches für ideale Mischungen idealer Gase gültig ist. Die Abweichungen bei nichtidealem Verhalten der Gase können beträchtlich sein; dies sei an dem recht typischen Beispiel einer Mischung aus 50,06% Argon und 49,94% Ethen gezeigt:

aus dem DALTONSchen Gesetz

berechneter Gesamtdruck	30,39	70,91	111,43 bar
tatsächlicher Gesamtdruck	29,53	65,39	103,17 bar

8. Kinetische Energie und Temperatur

Das Konzept der Temperatur hatten wir zuerst im Zusammenhang mit der Untersuchung des thermischen Gleichgewichts eingeführt. Wenn zwei Körper unterschiedlicher Temperatur miteinander in Berührung gebracht werden, fließt Energie vom einen zum anderen, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die zwei Körper haben dann die gleiche Temperatur. Wir hatten weiterhin gefunden, daß die Temperatur bequem durch ein Thermometer auf der Basis eines idealen Gases gemessen werden kann; diese empirische Temperaturskala ist identisch mit der thermodynamischen, die sich vom II. Hauptsatz herleitet.

In der Thermodynamik hatten wir zwischen mechanischer Arbeit und Wärme unterschieden. Nach der kinetischen Theorie ist die Umwandlung mechanischer Arbeit in Wärme einfach die Umwandlung makroskopischer in molekulare Bewegungsenergie. Ein Temperaturanstieg in einem Körper ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der mittleren kinetischen Energie der Molekeln, die diesen Körper bilden. Wenn wir uns dabei auf Temperaturen beschränken, bei denen noch keine Rotationen oder Schwingungen angeregt werden, können wir dies mathematisch ausdrücken, indem wir sagen, daß die Temperatur nur eine Funktion der Translationsenergie E_t ist: $T = f(E_t)$. Wir wissen, daß diese Funktion die besondere Form $T = \frac{2}{3} (E_t/nR)$ haben muß, oder

$$E_t = \frac{3}{2} nRT, \quad [4.17]$$

so daß [4.15] die Beziehung für ideale Gase, $PV = nRT$, erfüllt.

Die Temperatur ist nicht irgend eine Funktion, sondern in der Tat proportional der mittleren Translationsenergie der Molekeln. Nach der kinetischen Theorie

wäre dann der absolute Nullpunkt der Temperatur gleichbedeutend mit dem völligen Aufhören jeder molekularen Bewegung, – der absolute Nullpunkt der kinetischen Energie. (Wir werden später sehen, daß dieses Bild durch die Quantentheorie etwas verändert wurde. Nach dieser Theorie haben Körper auch beim absoluten Nullpunkt der Temperatur noch eine Restenergie.)

Wenn die gesamte innere Energie eines Gases gleich seiner Translationsenergie ist, gilt:

$$U = E_t = \frac{3}{2} nRT$$

Für die Wärmekapazität eines Gases folgt damit

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} nR \quad [4.18]$$

Wenn die Wärmekapazität eines Gases diesen Wert überschreitet, müssen wir annehmen, daß das Gas die aufgenommene Energie noch in eine andere Energieform als in Translationsenergie verwandelt.

Die mittlere Translationsenergie kann in drei Komponenten, entsprechend den drei *Freiheitsgraden* der Translation, aufgegliedert werden; diesen drei Komponenten entsprechen Geschwindigkeiten parallel zu den drei senkrecht aufeinanderstehenden Raumkoordinaten. Wenn wir mit L die AVOGADROSche Konstante bezeichnen, gilt für 1 Mol eines Gases:

$$E_t = \frac{1}{2} Lmc^2 = \frac{1}{2} Lm\overline{u^2} + \frac{1}{2} Lm\overline{v^2} + \frac{1}{2} Lm\overline{w^2}$$

Für jeden Translationsfreiheitsgrad gilt daher nach [4.17]:

$$E_{1t} = \frac{1}{2} Lm\overline{u^2} = \frac{1}{2} RT \quad [4.19]$$

Hierin bedeutet $\overline{u^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Teilchen in einer beliebigen Raumkoordinate. Diese Beziehung stellt einen besonderen Fall des viel allgemeineren Theorems dar, das als *Prinzip der Gleichverteilung der Energie* (Äquipartitionsprinzip) bekanntgeworden ist.

9. Skalare Molekelgeschwindigkeiten

[4.14] können wir auch in folgender Form schreiben:

$$\overline{c^2} = \frac{3P}{\varrho} \quad [4.20]$$

Hierin bedeutet $\varrho = Nm/V$ die Dichte des Gases. Aus [4.19] und [4.20] erhalten wir für das *mittlere Geschwindigkeitsquadrat* $\overline{c^2}$, wenn M die Molmasse bedeutet:

$$\overline{c^2} = \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{M}$$

Die Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrats (*root mean square*, *rms*) ist:

$$(\overline{c^2})^{1/2} = c_{rms} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad [4.21]$$

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} unterscheidet sich, wie wir später noch sehen werden, nur wenig von der Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrats

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad [4.22]$$

Aus [4.21] können wir leicht die *rms*-Geschwindigkeiten (Wurzel der mittleren Geschwindigkeitsquadrate) der Molekeln eines Gases für eine beliebige Temperatur berechnen. Tab. 4.2 zeigt einige Ergebnisse.

In Übereinstimmung mit dem Äquipartitionsprinzip stellen wir fest, daß bei konstanter Temperatur die leichteren Molekeln die höheren mittleren Geschwindigkeiten haben. Die mittlere Molekelgeschwindigkeit von Wasserstoff bei 298 K ist 1768 m/s oder 6365 km/h; das ist etwa die Geschwindigkeit einer Flintenkugel. Die mittlere Geschwindigkeit der Atome von Quecksilberdampf bei derselben Temperatur beträgt hingegen nur etwa den zehnten Teil, nämlich 638 km/h.

10. Molekulare Effusion

Die verschiedenen Geschwindigkeiten unterschiedlich schwerer Atome oder Molekeln lassen sich direkt durch das Phänomen der *molekularen Effusion* nachweisen. Abb. 4.4 zeigt, wie die Molekeln aus einem gasgefüllten Behälter unter Druck durch eine winzige Öffnung ins Vakuum entkommen. Diese Öffnung muß so klein sein, daß die Geschwindigkeitsverteilung bei den im Gefäß zurückbleibenden Gasmolekeln nicht beeinflußt wird; es darf also kein nennenswerter Massenfluß (durch

Gas	m/s	Gas	m/s
Ammoniak	582,7	Wasserstoff	1692,0
Argon	380,8	Deuterium	1196,0
Benzol	272,2	Quecksilber	170,0
Kohlendioxid	362,5	Methan	600,6
Kohlenmonoxid	454,5	Stickstoff	454,2
Chlor	285,6	Sauerstoff	425,1
Helium	1204,0	Wasser	566,5

Tab. 4.2 Mittlere Geschwindigkeiten von Gasmolekeln bei 273,15 K.

Druckabfall) in Richtung auf die Öffnung stattfinden. Die Zahl der in der Zeiteinheit effundierenden Molekeln ist dann gleich der Zahl jener Molekeln, die bei ihren zufälligen Bewegungen einmal die Öffnung treffen; diese Zahl ist aber proportional der mittleren Molekelgeschwindigkeit.

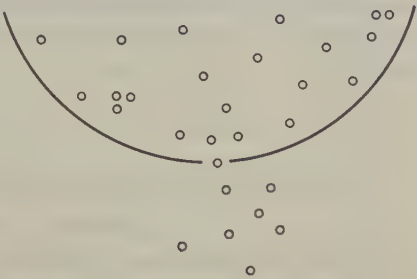


Abb. 4.4 Effusion von Gasen. Bei der molekularen Effusion bewegt sich jede Molekel unabhängig durch die Öffnung. (Kein Druckgefälle im Behälter.)

Nach [4.22] ist die relative Effusionsgeschwindigkeit zweier Gase mit den Molekelmassen M_1 und M_2 :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2} \tag{4.23}$$

Bei konstanter Temperatur ist daher die Effusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Molekelmasse. Dies wurde zuerst von THOMAS GRAHAM (1848) nachgewiesen. Tab. 4.3 zeigt einige seiner Ergebnisse. Schon aus den Arbeiten von GRAHAM und hernach aus den Ergebnissen späterer Forscher geht hervor, daß [4.23] nicht streng erfüllt wird. Diese Beziehung muß naturgemäß versagen, wenn man zu höheren Drücken und größeren Öffnungen übergeht. Unter diesen Bedingungen entsteht in dem Gasbehälter ein hydrodynamischer Fluß zur Öffnung: das ausströmende Gas bildet ein *jet*.

Gas	Relative Effusionsgeschwindigkeit	
	beobachtet	nach [4.23] berechnet
Luft	(1)	(1)
Stickstoff	1,0160	1,0146
Sauerstoff	0,9503	0,9510
Wasserstoff	3,6070	3,7994
Kohlendioxid	0,8354	0,8087

Tab. 4.3 Die Effusion von Gasen*.

Das GRAHAMSCHE Gesetz läßt vermuten, daß die Effusion eine gute Methode zur Trennung von Gasen verschiedener Molmassen darstellt. In der Tat hat diese

* Nach T. GRAHAM: *On the Motion of Gases*, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* 36 (1846) 573.

Methode weltgeschichtliche Bedeutung durch die Trennung des ^{235}U vom ^{238}U (in Form von UF_6) erlangt. Bei der Isotopentrennung werden durchlässige Trennwände mit feinen Poren verwendet. Da die Porenlänge sehr viel größer ist als der Porendurchmesser, gehorcht die Strömung von Gasen durch solche Trennwände nicht der einfachen Gleichung für die Effusion aus einer feinen Öffnung. Die Abhängigkeit der Effusionsgeschwindigkeit von der Molmasse ist jedoch dieselbe, da jede Molekel unabhängig von irgendwelchen anderen durch die Poren wandern muß.

11. Reale Gase, die VAN-DER-WAALSsche Gleichung

Die nach der kinetischen Theorie berechneten Eigenschaften des *perfekten Gases* sind dieselben wie die experimentell bestimmten Eigenschaften des *idealen Gases* der Thermodynamik. Eine Erweiterung des Modells des perfekten Gases mag daher eine Erklärung für die beobachteten Abweichungen der realen Gase vom Idealverhalten liefern.

Zunächst müssen wir Abschied nehmen von der Vorstellung, daß das *Eigen-volumen der Molekeln* gegenüber dem gesamten Gasvolumen vernachlässigt werden könne. Durch das endliche Eigenvolumen der Molekeln wird der für die Bewegung der Molekeln zur Verfügung stehende leere Raum verringert. Statt der Größe V in der Gleichung für perfekte Gase müssen wir also $V - nb$ schreiben, wobei b das *molare Covolumen des Gases* ist. Dieses Covolumen ist nicht gleich dem von den Molekeln tatsächlich eingenommenen Volumen, sondern viermal so groß. Eine qualitative Anschauung für diese Tatsache liefert uns die Abb. 4.5,

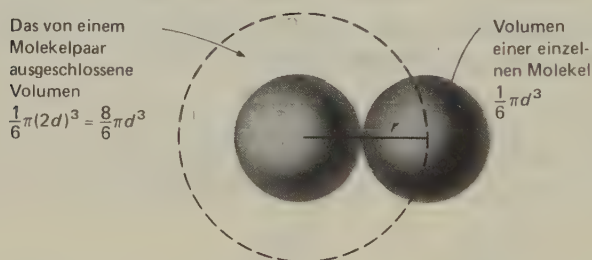


Abb. 4.5 Das Covolumen realer Gase.

wobei wir die beiden Molekeln als *starre Kugeln* mit einem *Durchmesser* von d auffassen. Die Mittelpunkte dieser beiden Molekeln können sich nicht näher kommen als bis zum Abstand d ; das Covolumen für dieses Molekelpaar ist daher eine Kugel mit dem *Radius* d . Dieses Volumen beträgt daher $8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ je Molekelpaar oder $4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ je Molekel; dies ist aber das vierfache Eigenvolumen der Molekel. Die Berücksichtigung der endlichen Molekelvolumina führt uns daher

zu einer Gasgleichung der folgenden Form:

$$P(V - nb) = nRT$$

Eine zweite Korrektur der Gleichung für perfekte Gase berücksichtigt die *Kohäsionskräfte* zwischen den Molekeln. Bei der thermodynamischen Definition eines idealen Gases war gefordert worden, daß $(\partial U/\partial V)_T = 0$ sei. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, machen sich irgendwelche Kohäsionskräfte bemerkbar und die innere Energie des Gases wird volumenabhängig. Die aufgrund der Kohäsionskräfte notwendig werdende Druckkorrektur sei (aufgrund theoretischer Erwägungen) proportional $(V/n)^{-2}$ oder gleich $a(V/n)^{-2}$, wobei a eine Proportionalitätskonstante ist. Dem experimentell gemessenen Gasdruck P müssen wir also die Größe $n^2 a/V^2$ (den »Binnendruck«) hinzufügen, um rechnerisch die Kohäsionskräfte zu kompensieren.

Durch diese Überlegungen war VAN DER WAALS 1873 zu seiner berühmten Zustandsgleichung gelangt:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad [1.28]$$

Diese Gleichung beschreibt das Verhalten von Gasen bei mäßigen Dichten recht gut; bei höheren Dichten werden die Abweichungen jedoch beträchtlich. Die Werte für die Konstanten a und b lassen sich aus den experimentellen PVT -Werten bei mäßigen Dichten oder noch besser aus den kritischen Konstanten des betrachteten Gases gewinnen. Einige dieser Werte hatten wir schon in Tab. 1.1 kennengelernt.

12. Zwischenmolekulare Kräfte, die Zustandsgleichung

Das VAN-DER-WAALSSche Modell eines realen Gases zeigt bildhaft zwei Ursachen für die Abweichungen vom Verhalten eines perfekten Gases; trotz seiner Einfachheit hat sich dieses Modell als recht erfolgreich erwiesen. Eine eingehendere Analyse des Problems zeigt jedoch rasch die Notwendigkeit, die Kräfte zwischen Molekeln noch exakter zu behandeln. Die van-der-Waalssche Konstante b berücksichtigt eine Abstoßungskraft, die plötzlich wirksam wird, wenn sich zwei bewegte starre Kugeln – das Bild unserer Molekeln – berühren. Die van-der-Waalsche Konstante a berücksichtigt den Effekt der Anziehungskräfte, sagt jedoch über die Natur dieser Kräfte nicht mehr aus, als daß sie eine Verringerung des Druckes des (perfekten) Gases bewirken, der proportional dem Quadrat der Konzentration der Gasmolekeln ist.

Durch die Wechselwirkung der elektrischen Felder der negativen Elektronen und der positiven Atomkerne der Molekeln entstehen Wechselwirkungskräfte zwischen jedem Molekelpaar, die von der Natur der Molekeln und dem Abstand zwischen

diesen abhängt. Für viele Zwecke ist es hinreichend, zwei hauptsächliche Kräfte zu unterscheiden:

1. Eine abstoßende Kraft, die hauptsächlich durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den äußeren Elektronenwolken der Molekeln zustande kommt.
2. Eine Anziehungskraft, die aus einer besonderen Elektronenanordnung in einer Molekel relativ zu der in einer anderen Molekel resultiert.

Die quantitative Theorie dieser Kräfte werden wir diskutieren, sobald wir die notwendigen Grundlagen der Quantenmechanik und ihrer Anwendung auf die Molekelstruktur erarbeitet haben. An dieser Stelle wollen wir lediglich die Konsequenzen dieser Theorie beschreiben.

Die Anziehungskräfte (LONDONSche oder Dispersionskräfte, s. Abschnitt 22-7) sind proportional etwa der 7. Potenz des Abstandes. Bei Kugelsymmetrie der Molekeln (so daß sie im Kraftfeld keine Vorzugsrichtung annehmen können), gilt für die Größe der Anziehungskraft:

$$F_L = -k_L r^{-7}$$

Hierin ist k_L eine positive Konstante. Die Abstoßungskraft hat eine wesentlich kleinere Reichweite, fällt also mit zunehmendem Abstand wesentlich rascher ab. Es gilt näherungsweise:

$$F_R = k_R r^{-13}$$

Hierin ist k_R eine positive Konstante.

Es ist bequemer, statt der Kräfte selbst die von diesen abgeleiteten Funktionen der potentiellen Energie $U(r)$ zu betrachten: $F = -\frac{dU}{dr}$.

Für die Summe der Anziehungs- und Abstoßungskräfte gilt:

$$F = k_R r^{-13} - k_L r^{-7}$$

Hieraus folgt:

$$U = \frac{k_R}{12} r^{-12} - \frac{k_L}{6} r^{-6} + \text{const}$$

Bei $r \rightarrow \infty$ geht $U \rightarrow 0$; die Integrationskonstante ist also null. Für die zwischenmolekulare potentielle Energie gilt daher:

$$U(r) = k'_R r^{-12} - k'_L r^{-6}$$

Diese Funktion wird gewöhnlich in der folgenden Normalform geschrieben:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [4.24]$$

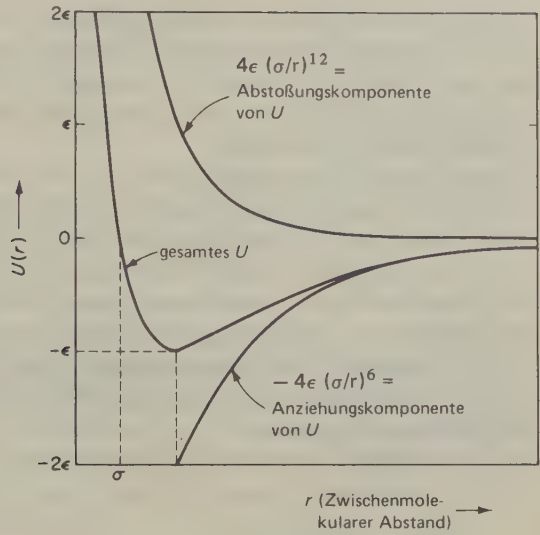


Abb. 4.6a
Das Lennard-Jonessche
6-12-Potential.

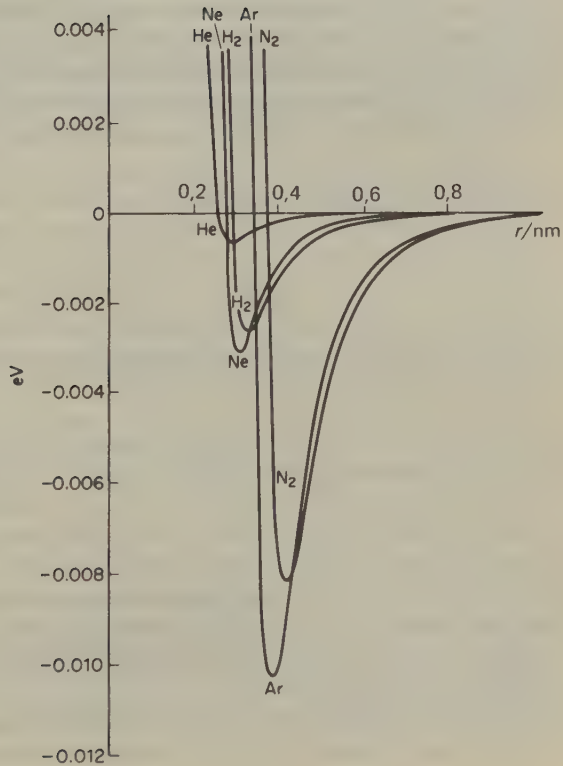


Abb. 4.6b
Lennard-Jonessche Potentiale
für verschiedene Molekeln.

Hierin ist ε die maximale Anziehungsenergie (die Tiefe der Potentialmulde); σ ist einer der Werte von r , für den $U(r) = 0$ wird (der andere ist $r = \infty$). Dieses Potential nennt man das *LENNARD-JONESSche 6-12-Potential*. (LENNARD-JONES war ein englischer Physiker, der dieses Potential zum ersten Mal bei der Theorie imperfekter Gase verwendete.)

Abb. 4.6a zeigt für den allgemeinen Fall die Abhängigkeit der gesamten zwischenmolekularen Energie vom Abstand sowie die entsprechenden Teilfunktionen für die Anziehungs- und Abstoßungsenergie [4.24]. Abb. 4.6b zeigt die Lennard-Jones-Potentiale für verschiedene einfache Molekeln. Die Konstanten ε und σ erhält man empirisch, indem man eine auf [4.24] beruhende Zustandsgleichung den experimentell erhaltenen PVT -Daten anpaßt. Die theoretischen Gleichungen, mit denen sich aus dem zwischenmolekularen Potential eine Zustandsgleichung berechnen läßt, erhält man durch die Anwendung der statistischen Mechanik auf gasförmige Systeme.

Die Zustandsgleichung in virialer Form lautete

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + B(T) \frac{n}{V} + \dots$$

Hierin ist $B(T)$ der zweite Virialkoeffizient. Dieser läßt sich theoretisch erhalten, indem man nur Wechselwirkungen zwischen Molekelpaaren betrachtet. Durch den dritten Virialkoeffizienten würde die Wechselwirkung zwischen jeweils drei Molekeln berücksichtigt; Entsprechendes gilt für höhere Virialkoeffizienten. Durch eine statistisch-mechanische Berechnung (22-8) erhalten wir für den zweiten Virialkoeffizienten (Wechselwirkungsenergie zwischen Molekelpaaren):

$$B(T) = 2\pi L \int_0^{\infty} (1 - e^{-U(r)/kT}) r^2 dr \quad [4.25]$$

13. Vektorielle Molekelgeschwindigkeiten

Die kinetische Theorie wird uns zeigen, wie sich viele meßbare Eigenschaften theoretisch herleiten lassen, wenn wir das Verhalten der Gasmolekeln angeben können, aus denen das Gas besteht. Was wir brauchen, sind die Massen und Geschwindigkeiten der Gasmolekeln und die Gesetze der Wechselwirkungen zwischen den Molekeln. Wir können natürlich niemals die individuellen Geschwindigkeiten aller Molekeln in einem Gas kennen; für unsere Ableitungen genügt jedoch eine Art Statistik der Molekelgeschwindigkeiten, nämlich die Kenntnis des jeweiligen Bruchteils der Molekeln, deren Geschwindigkeiten innerhalb eines bestimmten Bereiches liegen.

Die Geschwindigkeit ist eine vektorielle Größe; sie hat also sowohl einen Betrag als auch eine Richtung. Abb. 4.7 zeigt die Darstellung eines Geschwindigkeits-

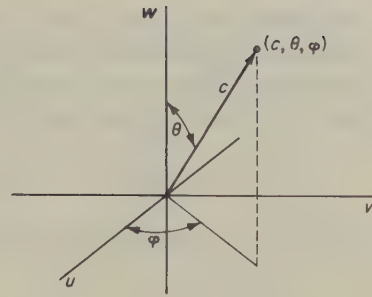


Abb. 4.7 Sphärische Polarkoordinaten im Geschwindigkeitsraum.

vektors durch einen Pfeil, der vom Ursprung ausgeht, eine bestimmte Länge (Betrag) und eine bestimmte Richtung bis zu einem Punkt in einem dreidimensionalen Raum besitzt. Dieser Raum ist jedoch nicht unser üblicher dreidimensionaler Raum mit den Koordinaten x , y und z , sondern ein *Geschwindigkeitsraum*, in welchem die Achsenabstände die drei Komponenten u , v , w der Geschwindigkeit in den Richtungen X , Y , Z angeben*. Jeder Punkt in diesem Raum gibt uns daher sowohl den Betrag c der Geschwindigkeit,

$$c = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2},$$

als auch deren Richtung. Letztere ergibt sich als Vektor aus dem Ursprung zum Punkt (u, v, w) . Diese Richtung kann durch zwei Winkel θ und φ , ähnlich wie Längen- und Breitengrad eines Punktes auf der Erdoberfläche, angegeben werden. Durch die Zahlenwerte von c , θ und φ sind also sowohl Größe als auch Richtung des Vektors in Polarkoordinaten im Geschwindigkeitsraum festgelegt.

Wenn wir es mit den Molekeln einer makroskopischen Gasmenge zu tun haben, ist die Frage nach der Anzahl der Molekeln, deren Geschwindigkeitsvektor genau durch θ und φ festgelegt ist, praktisch nicht zu beantworten. Da die Winkel kontinuierlich variabel sind, müssen wir einen bestimmten Raumwinkelbereich betrachten, um die Frage sinnvoll formulieren zu können. Wenn wir um den Ursprung eine Kugelfläche vom Radius c ziehen, dann können wir eine bestimmte Richtung durch das Element eines Raumwinkels zwischen ω und $\omega + d\omega$ festlegen. Wie ein gewöhnlicher Winkel durch das Verhältnis von Bogenlänge und Radius definiert ist, so wird ein Raumwinkel durch das Verhältnis des zugehörigen Ausschnitts einer Kugelfläche zum Quadrat des Radius festgelegt:

$$d\omega = d\mathcal{A}/c^2$$

* In der analytischen Mechanik ist der Impuls p eine grundlegende Variable, die Geschwindigkeit dagegen nicht. Statt des Geschwindigkeitsraumes wird daher oft ein Impulsraum verwendet; es ist $p_j = m_j v_j$. Der Impuls eines Teilchens wird im Impulsraum durch einen Punkt repräsentiert, zum Beispiel mit den Komponenten p_x , p_y , p_z . Wir können nun die drei Koordinaten q_x , q_y , q_z mit den drei Impulskomponenten p_x , p_y , p_z kombinieren und dadurch einen 6-dimensionalen euklidischen Raum definieren, den man einen *Phasenraum* nennt. Ein Punkt in diesem Phasenraum spezifiziert sowohl die Koordinaten als auch die Impulskomponenten des Teilchens.

Die gesamte Oberfläche der Kugel ist $4\pi c^2$; der gesamte, von der Kugel umschlossene Raumwinkel beträgt daher $\omega = 4\pi$. Für den von einem Raumwinkel $d\omega$ bedeckten Bruchteil der gesamten Kugeloberfläche gilt daher $d\omega/4\pi$. Nach Abb. 4.8 muß die folgende Beziehung gelten:

$$d\mathcal{A} = c \sin \theta d\varphi \cdot c d\theta = c^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

Für das Element eines Raumwinkels gilt daher:

$$d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi \quad [4.26]$$

Diesen Ausdruck werden wir bei der Berechnung der mittleren Zahl von Molekeln brauchen, die sich einer Oberfläche aus einer bestimmten Richtung nähern.

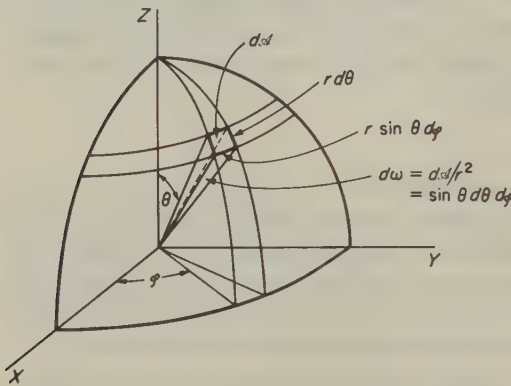


Abb. 4.8 Element eines Raumwinkels ($d\omega = d\mathcal{A}/r^2$) in sphärischen Polarkoordinaten.

In einem ruhenden Gasvolumen, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet und auf das keine äußeren Kräfte wirken, sind alle molekularen Bewegungsrichtungen gleich wahrscheinlich. Dies gilt nicht für einen Gasstrahl, ein strömendes Gas oder für ein gasförmiges System, das im thermischen Ungleichgewicht ist oder auf das starke äußere Kräfte wirken.

14. Wandstöße von Gasmolekeln

Abb. 4.9 zeigt die Flächeneinheit einer Wand, an die ein Volumen V eines Gases aus N Molekeln grenzt. Unsere Aufgabe besteht nun in der Berechnung der Häufigkeit von Molekelzusammenstößen mit der Wand, also der Zahl der Wandstöße je Zeiteinheit. Wir können zunächst einen Ausdruck für die Zahl der Molekeln erhalten, die von einer bestimmten Richtung aus auf die Wand treffen; anschließend integrieren wir über alle möglichen Richtungen. Wir betrachten eine bestimmte Geschwindigkeit, deren Betrag zwischen c und $c + dc$ liegt und die inner-

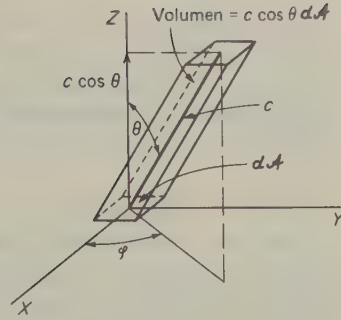


Abb. 4.9 Regelmäßiges Volumenelement, aus dem die Molekeln mit bestimmter Richtung (θ, φ) und mit einer Geschwindigkeit c auf eine Oberfläche treffen (in der Zeiteinheit).

halb eines Raumwinkels $d\omega$ eine Richtung θ zur Wand besitzt. Da in dem betrachteten ruhenden System alle Bewegungsrichtungen gleich wahrscheinlich sind, hat ein Bruchteil $d\omega/4\pi$ der Molekelgeschwindigkeiten die angegebene Richtung; ein Bruchteil von $f(c)dc$ der Molekeln besitzt Geschwindigkeiten in dem angegebenen Bereich. Hierin ist $f(c)$ die Dichtefunktion. In einem Zeitraum dt treffen alle Molekeln mit der Geschwindigkeit c auf die Wand, sofern sie sich innerhalb eines Abstandes $c \cos \theta dt$ von der Wand befinden; hierin ist $c \cos \theta$ die auf der Wand senkrecht stehende Geschwindigkeitskomponente. In der Volumeneinheit sollen sich N/V Molekeln befinden; die Zahl der mit der Flächeneinheit zusammenstoßenden Molekeln beträgt dann $(N/V)cf(c)\cos\theta dc dt$. Für die im Zeitraum dt mit der Wand zusammenstoßende Zahl dN von Molekeln gilt:

$$dN = \frac{N}{V} c \cos \theta \frac{d\omega}{4\pi} f(c) dc dt$$

Wenn wir in diesem Ausdruck $d\omega$ durch $\sin \theta d\theta d\varphi$ ersetzen [4.26] und über alle Richtungen zur Wand integrieren, erhalten wir:

$$dN/dt = Z = \frac{N}{4\pi V} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi cf(c) dc$$

Da

$$\int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{1}{2}$$

ist, erhalten wir durch Integration über die verschiedenen Raumwinkel:

$$Z = \frac{N}{4V} \int_0^\infty cf(c) dc$$

Nun ist der obige Integralausdruck nichts anderes als die mittlere Molekelgeschwindigkeit im System:

$$\int_0^{\infty} cf(c) dc = \bar{c}$$

Für die Zahl der Zusammenstöße je Zeiteinheit mit der Flächeneinheit der Wand gilt also:

$$Z_{\text{Wand}} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{c} \quad [4.27]$$

Dies ist eine wichtige Formel in der Theorie der Oberflächenreaktionen. Sie läßt sich auch direkt auf das Problem der Effusion von Gasen anwenden. Wenn wir nämlich das in dieser Ableitung betrachtete Flächenelement als Öffnung auffassen, dann ist die Effusionsgeschwindigkeit durch diese Fläche gleich der Häufigkeit, mit der Molekeln mit der betrachteten Fläche zusammenstoßen würden. [4.27] ist also ein quantitativer Ausdruck für die Effusionsgeschwindigkeit je Flächeneinheit.

Als Beispiel wollen wir mit [4.27] die Häufigkeit von Wandstößen für gasförmigen Stickstoff bei 300 K und $1,01325 \cdot 10^5$ Pa berechnen. Es ist $PV = nRT$ und $n = N/L$; hieraus folgt:

$$\frac{N}{V} = \frac{PL}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{8,314 \cdot 300} \text{ m}^{-3} = 2,44 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Für die mittlere Molekelgeschwindigkeit gilt:

$$\begin{aligned} \bar{c} &= (8 RT/\pi M)^{1/2} = (8 \cdot 8,314 \cdot 300/3,142 \cdot 0,028)^{1/2} \text{ m s}^{-1} \\ &= 476 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

und damit

$$Z_{\text{Wand}} = \frac{1}{4} (2,44 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}) (476 \text{ ms}^{-1}) = 2,90 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

15. Verteilung der Molekelgeschwindigkeiten

Bei ihrer dauernden Bewegung stoßen die Molekeln eines Gases sehr oft zusammen, und diese Zusammenstöße stellen den Mechanismus dar, aufgrund dessen die Geschwindigkeiten der einzelnen Molekeln sich kontinuierlich ändern. Es resultiert daraus eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln; die meisten haben Geschwindigkeiten nahe am Durchschnittswert, und nur relativ wenige haben Geschwindigkeiten, die wesentlich größer oder kleiner als dieser Wert sind.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln in einem Gas wurde von dem schot-

tischen theoretischen Physiker JAMES CLERK MAXWELL teilweise erraten und teilweise berechnet, lange bevor sie experimentell gemessen und exakt hergeleitet wurde. Maxwell war von 1860 bis 1865 Professor der Naturphilosophie am Kings College in London. Während dieser Jahre veröffentlichte er seine Herleitung des Verteilungsgesetzes* ebenso wie die berühmte Arbeit, die die Grundlage der Theorie des Elektromagnetismus legte.

Wir betrachten ein bestimmtes Gasvolumen aus N Molekeln bei der Gleichgewichtstemperatur T . Die Molekelgeschwindigkeiten können durch die Komponenten u, v, w parallel zu den drei kartesischen Achsen X, Y, Z spezifiziert werden. Die Geschwindigkeiten lassen sich als Punkte in einem Geschwindigkeitsraum darstellen (Abb. 4.7), so daß Größe und Richtung jeder Molekelgeschwindigkeit durch einen Vektor dargestellt wird, der vom Koordinatenursprung ausgeht und in einem Punkt mit den Koordinaten (u, v, w) endet. Für den Betrag c des Geschwindigkeitsvektors, also für die absolute Molekelgeschwindigkeit, gilt:

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Geschwindigkeitskomponente u einer Molekel in einem Bereich zwischen u und $u + du$ liegt, ist $f(u)du$. Analog können für die beiden anderen Geschwindigkeitskomponenten die Funktionen $f(v)$ und $f(w)$ definiert werden.

Als nächstes fragen wir nach der Zahl der Molekeln, die *gleichzeitig* Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$ sowie w und $w + dw$ besitzen. Hierfür definieren wir eine Dichtefunktion $F(u, v, w)$, die das Ergebnis in folgender Form ausdrückt:

$$NF(u, v, w)dudvdw$$

An diesem Punkt führt MAXWELL eine scheinbar ganz unerhebliche Annahme ein, die hernach jedoch eine genaue Spezifikation der Funktion $F(u, v, w)$ ermöglicht. Hiernach ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente in einem bestimmten Bereich (z.B. zwischen u und $u + du$) hat, unabhängig von der Wahrscheinlichkeit für irgendeine andere Geschwindigkeitskomponente in einem anderen Bereich (z.B. zwischen v und $v + dv$). Wenn diese Wahrscheinlichkeiten unabhängig sind, dann ist die Gesamtwahrscheinlichkeit einfach das Produkt der unabhängigen Wahrscheinlichkeiten. (So ist die Wahrscheinlichkeit, aus einem Skatspiel eine Herzkarte zu ziehen, $1/4$, die, eine Dame zu ziehen, $1/8$; die Wahrscheinlichkeit, die Herzdame zu ziehen, ist also $1/4 \cdot 1/8 = 1/32$.) Durch die Annahme der unabhängigen Wahrscheinlichkeiten können wir also schreiben:

$$F(u, v, w) = f(u)f(v)f(w) \quad [4.28]$$

* J. C. MAXWELL, *Phil. Mag.* 19 (1860) 31.

Können wir die Annahme unabhängiger Wahrscheinlichkeiten für die Geschwindigkeitskomponenten irgendwie rechtfertigen? Zunächst sei gesagt, daß uns die Quantenmechanik eine solche Rechtfertigung liefert. Aus der Lösung des Problems eines *Teilchens in einem Kasten* (Abschnitt 13-20) können wir sehen, daß sich die Schrödingergleichung für die Wellenfunktion ψ dieses Systems in Funktionen der kartesischen Koordinaten x, y, z separieren läßt; es ist also:

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$$

Eine Konsequenz hieraus ist, daß die Geschwindigkeitskomponenten des Teilchens unabhängige Wahrscheinlichkeiten besitzen. Dieses Ergebnis war MAXWELL im Jahre 1860 natürlich unbekannt. Ein befriedigender Beweis des Verteilungsgesetzes kann jedoch auch durch klassisch-mechanische Betrachtungen allein geführt werden; er wurde zuerst durch BOLTZMANN im Jahre 1896 erbracht. Dieser strenge Beweis ist recht schwierig*, und wir wollen uns hier mit der MAXWELLSchen Ableitung begnügen, die einfach ist, wenn man unabhängige Wahrscheinlichkeiten für die Geschwindigkeitskomponenten voraussetzt.

Für die Funktion $F(u, v, w)$ brauchen wir eine weitere Angabe. Da das Gas isotrop und im Gleichgewicht ist, hängt die Funktion $F(u, v, w)$ nur von c ab; die jeweilige Richtung einer Geschwindigkeit kann also ihre Wahrscheinlichkeit nicht beeinflussen. Wenn dies nicht zuträfe, dann begänne das Gas in einer bestimmten Richtung zu fließen; dies widerspricht aber der Annahme des Gleichgewichtszustandes. Wir können also schreiben:

$$F(u, v, w) = F(c) = f(u)f(v)f(w) \quad [4.29]$$

Durch Logarithmieren dieser Beziehung erhalten wir:

$$\ln F(c) = \ln f(u) + \ln f(v) + \ln f(w)$$

Differenzierung liefert die folgende Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \ln F}{\partial u} \right)_{v,w} = \frac{d \ln F}{dc} \left(\frac{\partial c}{\partial u} \right) = \frac{u}{c} \frac{d \ln F}{dc} = \frac{d \ln f}{du}$$

Durch Umformung erhalten wir schließlich:

$$\frac{d \ln F}{cdc} = \frac{d \ln f}{udu} \quad [4.30]$$

Mit den Komponenten v und w würden wir genau dasselbe Ergebnis bekommen; es ist daher:

* Eine gute Diskussion dieses Problems findet sich bei E. H. KENNARD, *The Kinetic Theory of Gases*, McGraw Hill, New York 1938.

$$\frac{d \ln F}{cdc} = \frac{d \ln f}{u du} = \frac{d \ln f}{v dv} = \frac{d \ln f}{w dw}$$

oder

$$\frac{d \ln f}{u du} = \text{const} = -2\gamma$$

Durch Integration erhalten wir hieraus:

$$f(u) = a \cdot e^{-\gamma u^2} \quad [4.31]$$

Den Wert der Konstanten a erhalten wir aus der Bedingung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du = 1 = a \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma u^2} du \quad [4.32]$$

Diese Beziehung formuliert die selbstverständliche Forderung, daß die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Geschwindigkeitskomponenten gleich eins sein muß. Da das Integral in [4.23] gleich $(\pi/\gamma)^{1/2}$ ist, muß $a = (\gamma/\pi)^{1/2}$ sein. Wenn wir diesen Wert in unsere Dichtefunktion einsetzen, erhalten wir:

$$f(u) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\gamma \cdot u^2}$$

Den Wert der zweiten Konstante γ erhalten wir durch die Berechnung der mittleren kinetischen Energie, ausgedrückt durch $f(u)$, für einen Freiheitsgrad. Diese Energie kennen wir aber schon; sie beträgt $\frac{1}{2} kT$.

Für diese Berechnung bedienen wir uns des *Mittelwertstheorems*: Wenn $p(x)$ die Dichtefunktion irgendeiner Variablen x ist, wobei $p(x)dx$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, mit der der Wert dieser Variablen zwischen x und $x + dx$ liegt, dann gilt für den Mittelwert irgendeiner anderen Funktion der Variablen x :

$$\overline{g(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \cdot g(x) dx \quad [4.33]$$

Wir können das Mittelwerttheorem aus der üblichen Definition des Mittelwerts in einer bestimmten Verteilung ableiten. Um den Wert für $g(x)$ zu finden, führen wir eine bestimmte Zahl von Rechenoperationen oder Experimenten durch. Wir wollen annehmen, daß wir n_1 mal den Wert für x_1 , n_2 mal den Wert für $x_2 \dots$ finden. Für den Mittelwert der Funktion $g(x)$ gilt dann:

$$\overline{g(x)} = \frac{\sum n_j g(x_j)}{\sum n_j}$$

Nun ist aber $n_j/\sum n_j$ einfach die Wahrscheinlichkeit p_j für den Wert x_j ; es ist also:

$$\overline{g(x)} = \sum p_j(x_j) \cdot g(x_j)$$

Hierbei summiert man über alle diskreten Werte von x_j . Wenn wir nun den Unterschied zwischen den diskreten Werten im Grenzfall gleich null werden lassen, dann wird aus dem Summenzeichen ein Integral über dx :

$$\overline{g(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x)g(x)dx \quad [4.33]$$

Wir verwenden [4.33], um den Mittelwert der kinetischen Energie für einen Freiheitsgrad auszurechnen. Hierzu setzen wir $x = u$, $p(x) = p(u) = f(u) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\gamma u^2}$ sowie $g(x) = g(u) = \frac{1}{2} mu^2$ und erhalten damit

$$\overline{\frac{1}{2} mu^2} = \frac{1}{2} kT = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\gamma u^2} \left(\frac{1}{2} mu^2\right) du$$

oder

$$\frac{kT}{m} \pi^{1/2} = \gamma^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma u^2} u^2 du$$

Das Integral in dieser Beziehung ist gleich $\frac{\pi^{1/2}}{2\gamma^{3/2}}$; es ist also:

$$\gamma = \frac{m}{2kT}$$

Wir können nun die Dichtefunktion in folgender Form schreiben:

$$p(u) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-mu^2/2kT} \quad [4.34]$$

Die Dichtefunktion für eine molekulare Geschwindigkeitskomponente steht in engem Zusammenhang mit der GAUSSschen (*normalen*) Dichtefunktion $\varphi(x)$ der Wahrscheinlichkeitstheorie; diese ist folgendermaßen definiert:

$$\varphi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{-x^2/2} \quad [4.35]$$

Wenn wir $x^2 = mu^2/kT$ setzen, erhalten wir:

$$p(u) = \left(\frac{m}{kT}\right)^{1/2} \varphi(x) \quad [4.36]$$

Das Integral

$$\Phi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^x e^{-y^2/2} dy = \int_{-\infty}^x \varphi(y) dy \quad [4.37]$$

nennt man die *GAUSSsche Verteilung* oder die *normale Verteilungsfunktion*. In der Statistik oder der Wahrscheinlichkeitstheorie liefert uns die *Dichtefunktion* den Bruchteil einer Population, der zwischen x und $x + dx$ liegt. Hiergegen liefert uns die *Verteilungsfunktion* den (kumulativen) Bruchteil zwischen $-\infty$ und einer oberen Grenze x . Die Werte für die Funktionen $\varphi(x)$ und $\Phi(x)$ finden sich in Tabellenwerken*.

Abb. 4.10 zeigt die Form der Funktion $\varphi(x)$ und $\Phi(x)$. Für die von der Kurve $\varphi(x)$ und der x -Achse eingeschlossene Fläche gilt:

$$\Phi(\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dx = 1$$

Es ist außerdem:

$$\Phi(0) = \int_{-\infty}^0 \varphi(x) dx = \frac{1}{2}$$

Statt der normierten Variablen x verwenden wir manchmal eine neue Variable $z = x/h$; die Größe z nennen wir die *Abweichung*. Für die hier uns interessierende Geschwindigkeitsverteilung gilt $z \equiv u = (kT/m)^{1/2} x$, oder $h = (m/kT)^{1/2}$. Für die *mittlere Abweichung* gilt dann:

$$\bar{z} = \frac{1}{h\sqrt{\pi}} = \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

16. Eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung

Wir betrachten ein eindimensionales gasförmiges System, in dem die Molekeln ein mittleres Geschwindigkeitsquadrat von $u^2 = kT/m$ besitzen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine beliebig herausgegriffene Molekel eine Geschwindigkeit u

* *Tables of the Error Function and Its Derivative*, National Bureau of Standards Applied Mathematics Series 41, Washington, D. C. 1954.

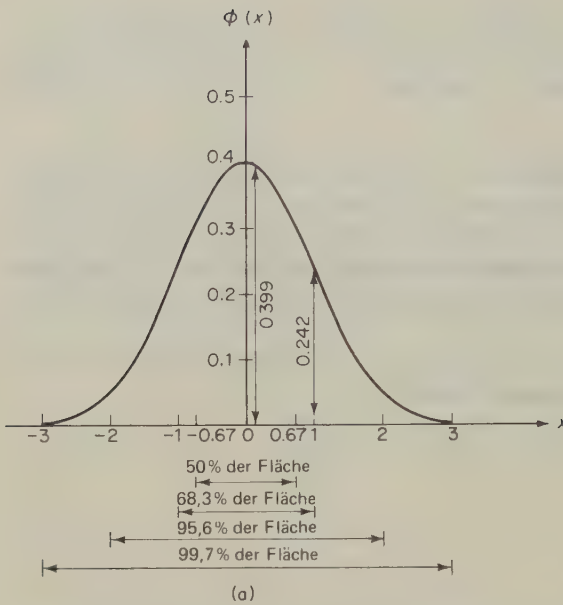
Die Fehlerfunktion *erf* lautet:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x}^{+x} e^{-t^2} dt$$

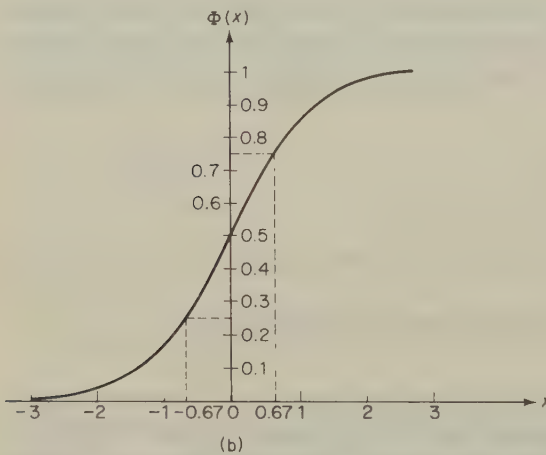
Hiermit erhalten wir:

$$\text{erf}(x) = 2\Phi(\sqrt{2}x) - 1$$

Hierbei ist zu beachten, daß $\text{erf}(0) = 0$ und $\text{erf}(\infty) = 1$ ist.



Gaußsche Dichtefunktion
(normale Dichtefunktion)



Gaußsche Verteilung
(normale Verteilungsfunktion)

Abb. 4.10 Form der Dichte- und der Verteilungsfunktion (nach W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, John Wiley, New York 1957).

annimmt, wird durch [4.34] bestimmt. Für eine große Population von N_0 Molekeln ist der Bruchteil dN/N_0 mit einer Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ einfach die Ableitung von [4.34] nach du .

Mit anderen Worten: Die Wahrscheinlichkeit, daß irgendeine Molekel in einer Population von N_0 Molekeln nicht die mittlere Geschwindigkeit der Population hat, sondern eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzt,

ist $p(u)du$. Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der die Geschwindigkeitskomponente einer N_2 -Molekel (in einem System von 300 K) zwischen 999,5 und 1000,5 $m s^{-1}$ liegt. Da der betrachtete Geschwindigkeitsbereich klein ist, ist $du \approx \Delta u = 1 m s^{-1}$. Es ist

$$p(u)du \approx p(u)\Delta u = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-mu^2}{2kT}\right)\Delta u$$

$$= \left(\frac{28 \cdot 10^{-3}}{2\pi \cdot 8,314 \cdot 300}\right)^{1/2} \exp\frac{-28 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6}{2 \cdot 8,314 \cdot 300} = 4,88 \cdot 10^{-6}$$

Hierbei haben wir statt m/kT den Ausdruck M/RT verwendet; M ist die Molmasse des Stickstoffs ($kg mol^{-1}$) und R die universelle Gaskonstante. Wir sehen also, daß bei dem gewählten Beispiel auf jede Million fünf Molekeln entfallen, die eine Geschwindigkeitskomponente im angegebenen Bereich haben.

Abb. 4.11 zeigt die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung für Stickstoff bei 273 K und 773 K. Dieser Abbildung können wir die an sich triviale Tatsache entnehmen, daß eine willkürlich herausgegriffene Molekel mit größter Wahrscheinlichkeit den Mittelwert der Geschwindigkeit besitzt. Mit anderen Worten: Der

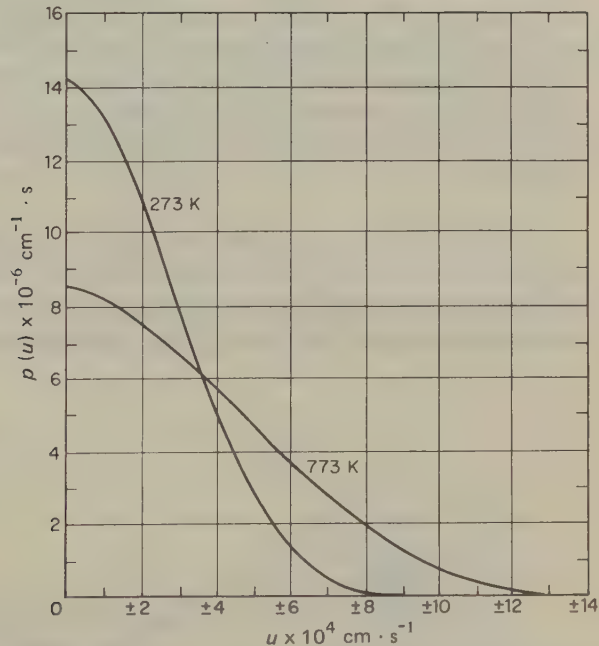


Abb. 4.11 Dichtefunktionen einer Komponente der Molekelgeschwindigkeit für Stickstoff bei 273 K und 773 K. Diese Kurven stellen Beispiele der normalen Dichtefunktion (Abb. 4.8) dar. Sie sind symmetrisch zu der Achse $u = 0$. In dieser Abbildung ist nur eine Hälfte der vollständigen Funktion dargestellt.

wahrscheinlichste Wert für eine Geschwindigkeitskomponente ist $u = 0$. (Hierbei versetzen wir uns als Betrachter in das eindimensionale System; die Geschwindigkeit der Molekeln relativ zu unserem Standpunkt kann sowohl positiv als auch negativ sein; ihr Mittelwert ist $\bar{u} = 0$.) Der Bruchteil der Molekeln, deren Geschwindigkeit von der mittleren Geschwindigkeit abweicht (Geschwindigkeitskomponente in einem bestimmten Bereich), wird mit zunehmender Abweichung von der mittleren Geschwindigkeit zunächst langsam und dann rasch kleiner. Aus Abb. 4.11 und [4.34] wird deutlich, daß die Dichtefunktion langsam abfällt, solange $\frac{1}{2}mu^2 < kT$ ist. Wenn $\frac{1}{2}mu^2 = 10kT$ ist, dann ist der Bruchteil der Molekeln mit einer Geschwindigkeitskomponente u schon auf e^{-10} abgefallen, das ist $1/20000$ des Wertes bei $\frac{1}{2}mu^2 = kT$. Nur ein sehr kleiner Bruchteil aus irgendeiner Anzahl von Molekeln kann kinetische Energien zeigen, die größer sind, als einem Wert von kT für jeden Freiheitsgrad entspräche.

17. Geschwindigkeitsverteilung in zwei Dimensionen

Anstelle eines eindimensionalen Gases (ein Freiheitsgrad der Translation) betrachten wir nun ein zweidimensionales Gas. Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine bestimmte Molekel eine Geschwindigkeitskomponente u hat, ist unabhängig von Geschwindigkeitskomponenten in anderen Richtungen, also z. B. von einer Komponente v in der y -Richtung. Der Bruchteil der Molekeln, die gleichzeitig Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + du$ sowie zwischen v und $v + dv$ haben, ist dann einfach das Produkt der beiden individuellen Wahrscheinlichkeiten:

$$p(u)p(v)dudv = \frac{m}{2\pi kT} \exp \left[\frac{-m(u^2 + v^2)}{2kT} \right] dudv \quad [4.38]$$

Diese Art von Verteilung kann graphisch durch ein zweidimensionales Koordinatensystem mit einer u - und v -Achse dargestellt werden (Abb. 4.12). Jeder Punkt

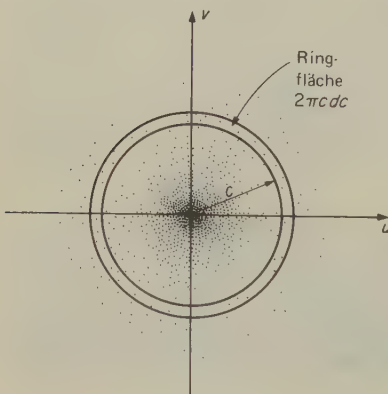


Abb. 4.12 Verteilung der Werte um einen Mittelwert in einem zweidimensionalen Geschwindigkeitsraum (zweidimensionale Dichtefunktion). Die Dichte der Punkte ist proportional der Wahrscheinlichkeit, daß die Geschwindigkeit einer Gasmolekel die angegebenen Werte von u und v hat.

in der u, v -Ebene repräsentiert ein Wertepaar für u und v ; die Ebene ist also ein zweidimensionaler Geschwindigkeitsraum. Die Tupfen in unserem Diagramm wurden dabei so gesetzt, daß sie schematisch die zweidimensionale Punktdichte in diesem Raum, also die relative Häufigkeit des Auftretens von Teilpopulationen mit den Geschwindigkeitskomponenten u und v angeben.

Diese Zeichnung besitzt eine treffende Ähnlichkeit mit einer Zielscheibe, die von einem Schützen einen Nachmittag lang beschossen wurde, der immer genau auf denselben Punkt hielt. Auf molekulare Verhältnisse übertragen bedeutet dies, daß jede molekulare Geschwindigkeitskomponente u oder v auf den Wert null, also auf den Ursprung des Diagramms zielt. In anderen Worten: Auch im zweidimensionalen Geschwindigkeitsdiagramm ist der wahrscheinlichste Wert der Mittelwert des Systems.

Die in unserer Abbildung gezeigte »Trefferverteilung« stellt die statistische Zusammenfassung der Einzelereignisse dar. Je geübter der Schütze ist, um so näher drängen sich seine Treffer um den Mittelpunkt der Zielscheibe zusammen. In molekularen Verhältnissen entspricht dem Geschick des Schützen die mittlere Geschwindigkeit oder die Temperatur des Gases; zunehmende Treffsicherheit entspricht einer Abnahme der Gastemperatur. Mit der Temperatur nimmt auch die Molekelgeschwindigkeit ab; um so größer wird gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit, daß eine bestimmte molekulare Geschwindigkeitskomponente in der Nähe des Mittelwertes (hier des Nullpunktes) liegt.

Wenn wir statt der individuellen Komponenten u und v die resultierende Geschwindigkeit c ($c^2 = u^2 + v^2$) betrachten, dann sehen wir, daß der wahrscheinlichste Wert für c nicht null ist. Dies rührt davon her, daß die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, c aus u und v zusammenzusetzen, direkt proportional mit c zunimmt, wogegen die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten irgendeines Wertes von u oder v mit zunehmender Geschwindigkeit zunächst ziemlich langsam abnimmt.

Aus Abb. 4.12 wird deutlich, daß wir die Verteilung der absoluten Werte von c – unabhängig von der Richtung – durch Integrieren des Ausdrucks $2\pi c dc$, also über die Ringfläche zwischen c und $c + dc$, erhalten. Im zweidimensionalen Fall gilt also für den Bruchteil der Molekeln, deren Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ liegt:

$$\frac{dN}{N_0} = p(c) dc = \frac{m}{kT} \exp(-mc^2/2kT) c dc \quad [4.39]$$

18. Geschwindigkeitsverteilung in drei Dimensionen

Durch eine einfache Erweiterung unserer Betrachtungen können wir die Dichtefunktion der molekularen Geschwindigkeiten für den dreidimensionalen Raum erhalten. Für den Bruchteil der Molekeln, die zu gleicher Zeit Geschwindigkeits-

komponenten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$ sowie w und $w + dw$ besitzen, gilt:

$$\frac{dN}{N_0} = \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \cdot \exp \left[-\frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2kT} \right] du dv dw \quad [4.40]$$

Wir brauchen nun aber einen Ausdruck für jenen Bruchteil der Molekeln, deren Geschwindigkeit, unabhängig von der Richtung, zwischen c und $c + dc$ liegt; hierbei ist wieder $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$. Wir interessieren uns also für jene Molekeln, deren Geschwindigkeitskomponenten innerhalb einer Kugelschale der Dicke dc in einem Abstand c vom Mittelpunkt liegen. Das Volumen dieser Kugelschale beträgt $4\pi c^2 dc$; für die dreidimensionale Verteilungsfunktion gilt daher:

$$\frac{dN}{N_0} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp(-mc^2/2kT) c^2 dc \quad [4.41]$$

Dies ist der übliche Ausdruck für die Verteilungsfunktion, die 1860 von MAXWELL abgeleitet wurde.

Abb. 4.13 zeigt die nach dieser Gleichung berechnete Geschwindigkeitsverteilung für Stickstoff bei drei verschiedenen Temperaturen. Mit steigender Temperatur wird die jeweilige Verteilungskurve breiter und flacher: Die mittlere Molekelgeschwindigkeit steigt, und die Verteilung um den Mittelwert wird breiter.

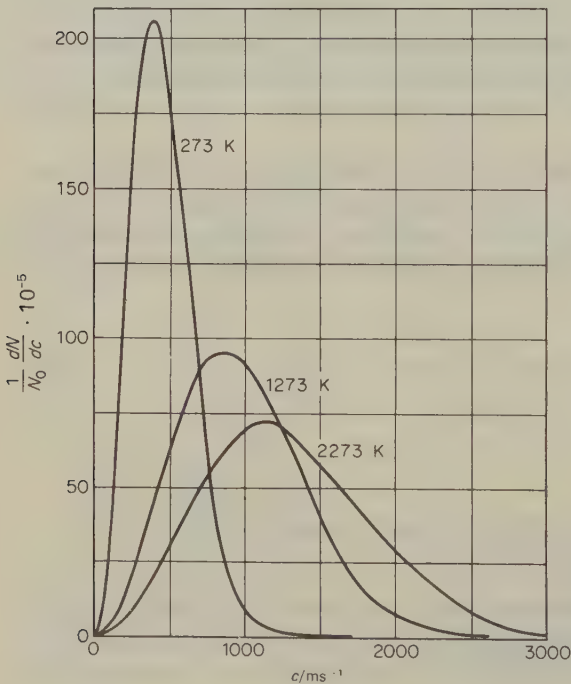


Abb. 4.13 Verteilung der absoluten Molekelgeschwindigkeiten des N_2 bei drei verschiedenen Temperaturen. Die Funktion $4\pi (m/2\pi kT)^{3/2} c^2 \exp(-mc^2/2kT)$ in [4.32] ist abgetragen gegen c .

Wir können nun die (absolute) mittlere Molekelgeschwindigkeit \bar{c} berechnen. Unter Verwendung von [4.41] und [4.33] erhalten wir:

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} f(c) c \, dc = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mc^2/2kT} c^3 \, dc$$

Zur Auflösung dieses Integrals bedienen wir uns der folgenden allgemeinen Beziehung:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 \, dx = \frac{1}{2a^2}$$

Wenn wir $x^2 = z$ setzen, dann ist:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x \, dx = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-az} \, dz = \frac{1}{2} \left(\frac{e^{-az}}{a} \right)_0^{\infty} = \frac{1}{2a}$$

und

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 \, dx = -\frac{d}{da} \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x \, dx = \frac{1}{2a^2}$$

Wenn wir die entsprechenden Substitutionen durchführen, erhalten wir die folgende Beziehung für die mittlere Molekelgeschwindigkeit:

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad [4.42]$$

In ähnlicher Weise erhalten wir für die mittlere kinetische Energie:

$$\frac{1}{2} \overline{mc^2} = \frac{m}{2} \int_0^{\infty} f(c) c^2 \, dc = 2\pi m \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mc^2/2kT} c^4 \, dc$$

Dieses Integral läßt sich durch die folgende allgemeine Beziehung lösen:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^4 \, dx = \frac{3\pi^{1/2}}{8a^{5/2}}$$

Durch entsprechende Substitution erhalten wir:

$$\frac{1}{2} \overline{mc^2} = \frac{3}{2} k T \quad [4.43]$$

19. Experimentelle Bestimmung von Molekelgeschwindigkeiten

Zur experimentellen Nachprüfung der MAXWELLSchen Gleichungen für Molekelgeschwindigkeiten gibt es verschiedene geistreiche Methoden. Das Schema einer grundlegenden Anordnung zeigt Abb. 4.14.

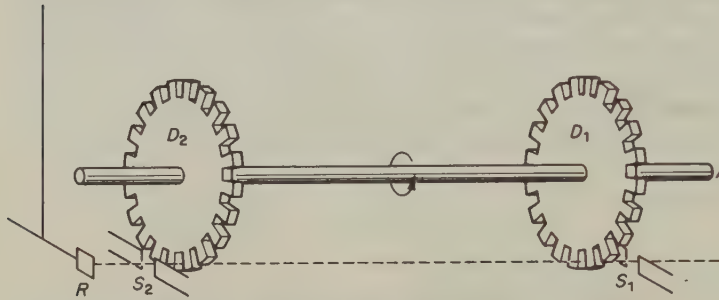


Abb. 4.14 Schema einer experimentellen Anordnung zur Analyse der Molekelgeschwindigkeiten in einem Strahl von Gasmolekeln.

Ein Strahl Gasmolekeln wird durch die Spalte S_1 und S_2 ausgeblendet und trifft den Empfänger R . Der Strahl kann durch zwei Zahnscheiben D_1 und D_2 unterbrochen werden, die auf einer gemeinsamen Achse A sitzen und mit beliebigen Geschwindigkeiten gedreht werden können. Wenn eine Molekel von einer Zahnücke in D_1 durchgelassen wurde, trifft sie in D_2 nur dann wieder auf eine Lücke, wenn die Flugzeit für den Abstand d zwischen den beiden Scheiben ein ganzes Vielfaches der Zeit ist, die beim Weiterdrehen von D_2 von einer Zahnücke zur anderen verstreicht. Jede Scheibe soll b Zahnücken im gleichen Abstand besitzen; der Radius jeder Scheibe betrage r . Dann gilt für den Fall, daß eine Molekel eine Geschwindigkeit v in der Richtung $S_1 \dots S_2$ besitzt und die Winkelgeschwindigkeit der Scheiben ω beträgt, die folgende Beziehung:

$$\frac{d}{v} = n \frac{2\pi r}{b} \cdot \frac{1}{r\omega} \quad \text{oder} \quad v = \frac{db\omega}{2\pi n}$$

In dieser Gleichung sind alle Größen bis auf v experimentell festgelegt; die beschriebene Anordnung eignet sich daher als *Geschwindigkeitsanalysator*. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen stimmten die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen mit der MAXWELLSchen Gleichung überein. Ähnliche Geschwindigkeitsanalysatoren wurden bei kinetischen Untersuchungen mit *Molekularstrahlen* verwendet (Kapitel 9).

20. Die Gleichverteilung der Energie

[4.43] liefert uns die durchschnittliche kinetische Translationsenergie einer Molekel in einem Gas. Hierbei erinnern wir uns daran, daß die Durchschnittsenergie einer Molekel unabhängig von ihrer Masse ist. Für ein Mol eines Gases gilt:

$$E_{\text{trans}} = \frac{3}{2} LkT = \frac{3}{2} RT$$

Für einatomige Gase wie Helium, Argon oder Quecksilberdampf ist diese Translationsenergie gleich der gesamten kinetischen Energie des Gases. Bei zweiatomigen Gasen wie N_2 oder Cl_2 oder bei polyatomigen Gasen wie CH_4 oder N_2O steckt ein Teil der kinetischen Energie in Rotations- und Schwingungszuständen.

Durch die Annahme, daß die Massen der Atome in einer Molekel in Punkten konzentriert seien, erhalten wir ein sehr vereinfachtes, aber nützliches Modell. Tatsächlich ist fast die gesamte Masse eines Atoms im winzigen Atomkern konzentriert; der Durchmesser dieses Kerns beträgt etwa 10^{-15} m . Da der Durchmesser kleiner Molekeln in der Größenordnung von 10^{-10} m liegt, ist ein Modell auf der Grundlage von Massenpunkten physikalisch vernünftig. Wir wollen nun eine Molekel aus N Atomen betrachten. Um die jeweilige Anordnung von N Massenpunkten im Raum anzugeben, brauchen wir $3N$ Koordinaten. Die Zahl der für die Festlegung aller Massenpunkte (Atome) in einer Molekel benötigten Koordinaten nennen wir die *Zahl der Freiheitsgrade*. Eine Molekel aus N Atomen hat also $3N$ Freiheitsgrade der Bewegung.

Die Atome, die eine Molekel bilden, bewegen sich als eine verknüpfte Einheit durch den Raum; wir können also die Translationsbewegung der Molekel durch die Bewegung des *Massenschwerpunkts* der Atome in dieser Molekel wiedergeben. Drei Koordinaten (Freiheitsgrade) brauchen wir, um eine augenblickliche Position des Massenschwerpunkts wiederzugeben. Die noch übrigbleibenden $3N - 3$ Koordinaten stellen demnach die *inneren Freiheitsgrade* der Molekel dar. Diese lassen sich noch weiter unterteilen in *Rotationen* und *Schwingungen*. Jeder Molekel können bestimmte Drehachsen zugeordnet werden; zu jeder solchen Drehachse gehört ein bestimmtes Trägheitsmoment I . Wenn bei einer Molekelrotation die Winkelgeschwindigkeit um eine bestimmte Achse ω beträgt, dann ist die Rotationsenergie, also der auf diese Rotation entfallende Bruchteil der gesamten kinetischen Energie, $\frac{1}{2} I\omega^2$.

Bei einer Molekelschwingung bewegen sich die Atome in einer Molekel periodisch um ihre Gleichgewichtslage. Zu einer Schwingung gehören Anteile an kinetischer und potentieller Energie; in dieser Hinsicht entspricht eine Molekel einer gewöhnlichen Spiralfeder. Auch die zu einer Schwingung gehörende kinetische Energie wird durch einen quadratischen Ausdruck $\frac{1}{2} \mu v^2$ wiedergegeben. Die in einer Schwingung steckende potentielle Energie kann in einigen Fällen ebenfalls durch einen quadratischen Ausdruck wiedergegeben werden, jedoch nicht in Geschwindigkeiten, sondern in Zahlenwerten für die q -Koordinaten, z. B. $\frac{1}{2} \kappa q^2$. Jeder Schwingungsfreiheitsgrad würde also mit zwei quadratischen Termen zur

Gesamtenergie der Molekeln beitragen. (Die Größen μ und κ werden im nächsten Abschnitt definiert.)

Durch eine Erweiterung der Ableitung, die uns zu [4.43] geführt hat, kann gezeigt werden, daß jeder dieser quadratischen Ausdrücke für die Gesamtenergie der Molekel einen mittleren Wert von $\frac{1}{2} k T$ besitzt. Diese Schlußfolgerung ist eine unmittelbare Konsequenz des MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes und zugleich der allgemeinste Ausdruck für den Satz von der Gleichverteilung der Energie (*Äquipartitionsprinzip*).

21. Rotation und Schwingung zweiatomiger Molekeln

Wir können uns die Rotation einer zweiatomigen Molekel an dem vereinfachten Modell der Abb. 4.15 vorstellen; durch solche starre Hanteln läßt sich das Rotationsverhalten von Molekeln wie H_2 , N_2 , HCl oder CO darstellen. Die Massen m_1 und m_2 der Atome seien in Punkten konzentriert, die die Abstände r_1 und r_2 zum Massenschwerpunkt der Molekel haben. Die Molekel besitzt daher Trägheitsmomente um die X - und Z -Achse, jedoch nicht um die Y -Achse, auf der die Massenpunkte liegen. Das Modell einer Molekel als eine Anzahl von Massenpunkten, deren Abstände festgelegt sind, nennen wir einen *starren Rotator*. Zwei Massenpunkte im Abstand r stellen den einfachsten Fall eines starren Rotators dar.

Für die Rotationsenergie eines beliebigen starren Rotators gilt:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} I_3 \omega_3^2 \quad [4.44]$$

Hierin sind ω_1 , ω_2 und ω_3 die Winkelgeschwindigkeiten um die drei Hauptachsen der Rotation; I_1 , I_2 und I_3 sind die zugehörigen Trägheitsmomente. Für den starren zweiatomigen Rotator ist $\omega_1 = \omega_2$, $I_3 = 0$ und $I_1 = I_2 = I$ und

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

Für die Abstände der Massen X_1 und X_2 vom Massenschwerpunkt gilt:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

Es ist daher:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2 \quad [4.45]$$

Die Größe

$$\mu := \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad [4.46]$$

nennt man die *reduzierte Masse* der Molekel. Die Rotationsbewegung der Hantel ist äquivalent der einer Masse μ im Abstand r vom Schnittpunkt der Achsen.

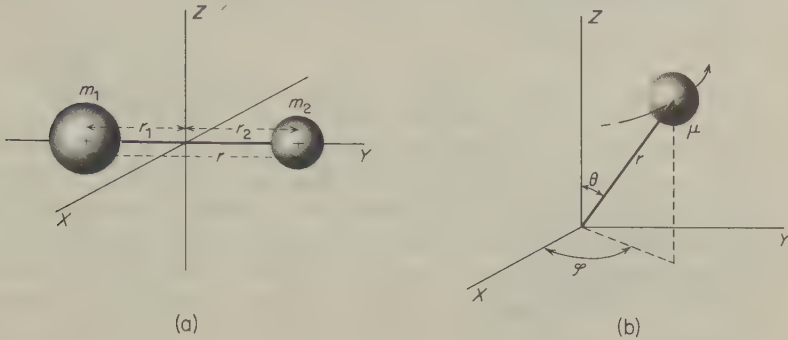


Abb. 4.15 (a) Modell einer zweiatomigen Molekel als starrer Rotator. Die Energie des Systems (a) ist identisch mit der des Systems (b), in welchem eine einzelne Masse μ in einem festen Abstand r um den Ursprung rotiert.

Für die vollständige Beschreibung einer solchen Rotation brauchen wir nur zwei Koordinaten; um die Orientierung des Rotators im Raume festzulegen, genügen z. B. die beiden Winkel θ und ϕ . Ein zweiatomiger Rotator besitzt also zwei Rotationsfreiheitsgrade. Nach dem Äquipartitionsprinzip der Energie beträgt die mittlere molare Rotationsenergie in diesem Fall

$$\bar{E}_{\text{rot}} = 2L \left(\frac{1}{2} kT \right) = RT$$

Das einfachste Modell für eine schwingende zweiatomige Molekel (Abb. 4.16) ist der harmonische Oszillator. Aus der Mechanik wissen wir, daß eine periodische, harmonische Bewegung auftritt, wenn auf eine Masse eine rücktreibende Kraft wirkt, die direkt proportional dem Abstand dieser Masse von ihrer Gleichgewichtslage ($x = r - r_{\text{eq}}$):

$$F = -fx = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad [4.47]$$

Dieselbe Gleichung gilt für eine schwingende zweiatomige Molekel, wenn wir $m = \mu$ setzen. Die Konstante f nennen wir die *Kraftkonstante*. Die Bewegung eines Körpers unter dem Einfluß einer solchen rücktreibenden Kraft können wir durch eine Potentialfunktion $U(x)$ wiedergeben, also durch die Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Entfernung der Massen aus ihrer Gleichgewichtslage:

$$F = - \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right) = -fx$$

$$U(x) = \frac{1}{2} fx^2 \quad [4.48]$$

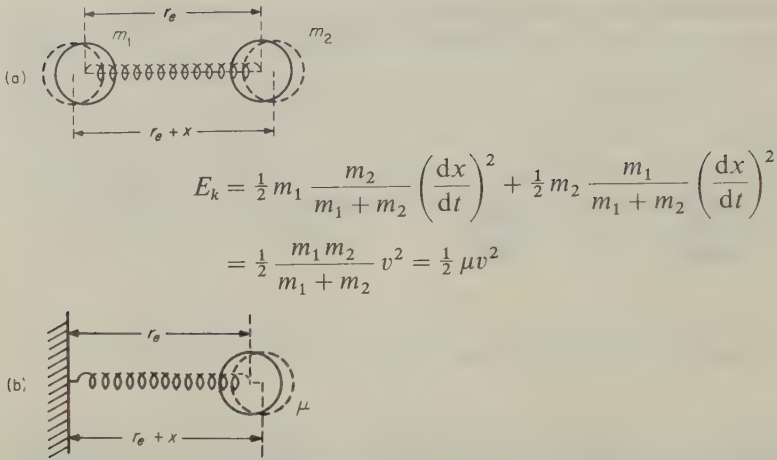


Abb. 4.16 Modell eines zweiatomigen Oszillators. Der Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Atomen mit den Massen m_1 und m_2 beträgt r_e . Während einer Schwingung beträgt der Abstand $r_e + x$, wobei x eine Funktion der Zeit t ist. Die kinetische Energie des Systems im Zustand (a) ist gleich der des Systems im Zustand (b). Im letzteren Falle ist eine einzelne Masse μ mit derselben Spiralfeder an eine starre Wand befestigt.

Dies ist die Gleichung einer Parabel; Abb. 4.17 zeigt eine solche Potentialkurve. Der zeitliche Bewegungsablauf eines schwingenden Systems und die zu beobachtende Veränderung der potentiellen Energie entspricht der Bewegung eines Balls, der sich unter dem Einfluß der Gravitation auf einer solchen parabolischen Oberfläche bewegt. Wenn wir den Ball in irgendeiner Position x festhalten, dann hat er nur die potentielle Energie $U = \frac{1}{2} \kappa x^2$. Wenn er die Oberfläche hinunterrollt, gewinnt er allmählich an kinetischer Energie, bis in der Position $x = 0$ ein Maximum erreicht ist; dieser Position entspricht der Gleichgewichtsabstand $r = r_{eq}$ zwischen den Atomen. Der Ball rollt anschließend auf der anderen Seite der Parabolfläche wieder nach oben; hierbei verwandelt sich die kinetische wieder in poten-

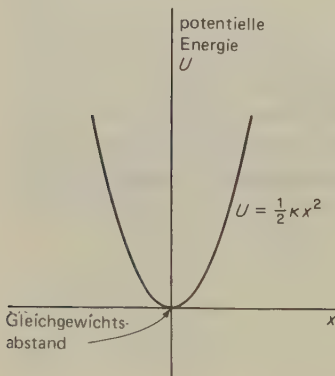


Abb. 4.17 Potentielle Energie eines harmonischen zweiatomigen Oszillators in Abhängigkeit von der Entfernung x der Massen vom Gleichgewichtsabstand.

tielle Energie. Dieser andere Ast der Potentialkurve entspricht also der Kompression der beiden Massen gegen die abstoßenden Kräfte zwischen den beiden Kernen. Die gesamte Energie ist zu jeder beliebigen Zeit konstant:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} f x^2$$

Hieraus wird deutlich, daß schwingende Molekeln beim Erwärmen (oder durch eine andere Art der Energieübertragung) die zugeführte Energie zugleich als potentielle und als kinetische Energie ansammeln. Das Äquipartitionsprinzip fordert nun, daß die Durchschnittsenergie für jeden Schwingungsfreiheitsgrad kT betrage, nämlich $\frac{1}{2} kT$ für die kinetische und $\frac{1}{2} kT$ für die potentielle Energie. Für die gesamte mittlere molare Energie eines zweiatomigen Gases gilt daher:

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{trans}} + \bar{E}_{\text{rot}} + \bar{E}_{\text{vib}} = \frac{3}{2} RT + RT + RT = 3 \frac{1}{2} RT$$

22. Innere Freiheitsgrade polyatomiger Molekeln

Die Rotationen und Schwingungen polyatomiger Molekeln können ebenfalls durch die einfachen mechanischen Modelle des starren Rotators und des harmonischen Oszillators näherungsweise wiedergegeben werden. Wenn eine Molekel N Atome enthält, dann besitzt sie $3N - 3$ innere Freiheitsgrade. Für eine zweiatomige Molekel ist $3N - 3 = 3$. Zwei der drei inneren Koordinaten brauchen wir zur Wiedergabe der Rotationsbewegung, es bleibt also eine Schwingungskordinate. Für eine dreiatomige Molekel ist $3N - 3 = 6$. Um diese sechs inneren Freiheitsgrade auf Rotationen und Schwingungen zu verteilen, müssen wir erst wissen, ob die Molekel linear oder geknickt ist. Wenn sie linear ist, liegen alle Atommassenpunkte auf einer Achse, und wir haben daher kein Trägheitsmoment bei einer Rotation um diese Achse. In bezug auf eine Rotation verhält sich eine lineare Molekel wie eine zweiatomige Molekel; sie besitzt also nur zwei Rotationsfreiheitsgrade. Eine lineare dreiatomige Molekel ($N = 3$) besitzt daher $3N - 3 - 2 = 4$ Schwingungsfreiheitsgrade. Nach dem Äquipartitionsprinzip gilt also für die molare Durchschnittsenergie derartiger Molekeln (z. B. HCN, CO₂ und CS₂):

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{trans}} + \bar{E}_{\text{rot}} + \bar{E}_{\text{vib}} = \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + 4 RT = 6 \frac{1}{2} RT$$

Eine nichtlineare (geknickte) dreiatomige Molekel hat drei Rotationsachsen, drei Trägheitsmomente und daher drei Rotationsfreiheitsgrade. Jede nichtlineare polyatomige Molekel hat $3N - 6$, eine geknickte dreiatomige Molekel also drei Schwingungsfreiheitsgrade. Für die molare Durchschnittsenergie eines solchen Molekeltyps (z. B. H₂O und SO₂) gilt nach dem Äquipartitionsprinzip:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT + 3 RT = 6 RT$$

Die Schwingungsbewegungen von Massenpunkten, die durch gerichtete Bindungen mit linear-rücktreibenden Kräften (Spiralfedermodell) miteinander verknüpft sind, können sehr kompliziert sein. Wenn die rücktreibende Kraft der jeweiligen relativen Lageveränderung der Atome in der Molekel proportional ist, gehorchen die einzelnen Atombewegungen [4.47]. Es ist jedoch stets möglich, die komplizierte Schwingungsbewegung einer polyatomigen Molekel durch eine bestimmte Anzahl von einfachen Bewegungen, die sogenannten *Normalschwingungen* (*Schwingungen im Normalmodus*) wiederzugeben. Die isoliert betrachteten Normalschwingungen werden üblicherweise vektoriell dargestellt; jedes Atom in der Molekel schwingt im Normalmodus mit derselben Frequenz. Abb. 4.18 zeigt einige Beispiele für die Normalschwingungen von linearen und geknickten dreiatomigen Molekeln. Die geknickte Molekel hat drei Normalschwingungen mit je einer charakteristischen Schwingungsfrequenz.

Diese Schwingungsfrequenzen haben für verschiedene Verbindungen natürlich auch verschiedene Zahlenwerte. Von den vier Normalschwingungen einer linearen dreiatomigen Molekel entsprechen zwei einer Streckschwingung der Molekel (ν_1 und ν_3), zwei sind Biegeschwingungen. Die beiden Biegeschwingungen unterscheiden sich nur dadurch, daß die eine in der Papierebene liegt, während die andere (durch plus und minus gekennzeichnete) senkrecht zur Ebene steht. Derartige Schwingungen, die sich durch einfache geometrische Operationen ineinander überführen lassen, nennt man *entartet* oder *degeneriert*.

Bei der Beschreibung der Translationsbewegungen der Molekeln und bei der Diskussion der kinetischen Gastheorie war es vorteilhaft, zunächst ein sehr vereinfachtes Modell anzuwenden. Bei unserer jetzigen Diskussion der inneren Molekelbewegungen haben wir uns derselben Methode bedient. In Wirklichkeit nun verhalten sich zweiatomige Molekeln nicht wie starre Rotatoren; bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten (hohen Rotationsanregungen) neigen die Zentrifugalkräfte dazu, die Atomabstände durch Streckung der Bindungen zwischen den Atomen zu vergrößern. In ähnlicher Weise zeigt eine eingehendere Theorie, daß die Schwingungen der Atome in Molekeln nicht streng harmonisch sind.

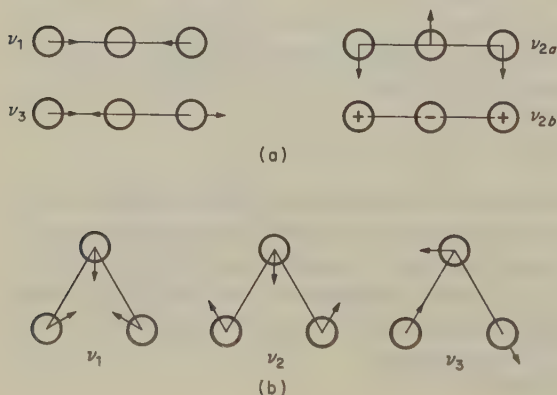


Abb. 4.18 Normalschwingungen dreiatomiger Molekeln.

(a) Lineare Molekeln (Beispiel: CO_2); (b) Geknickte Molekeln (Beispiel: H_2O). Die Pfeile bedeuten Bewegungen in der Papierebene, die Zeichen + und - Bewegungen aus der Papierebene heraus.

23. Gleichverteilungssatz und Wärmekapazitäten

Nach dem Äquipartitionsprinzip sollte ein Gas beim Erwärmen die aufgenommene Energie zu gleichen Teilen auf alle Freiheitsgrade verteilen, und zwar $\frac{1}{2} RT$ für jede Translations- oder Rotationskoordinate und $\frac{2}{2} RT$ für jede Schwingung (bezogen auf 1 Mol). Man könnte dann die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, $C_V = (\partial U / \partial T)_V$, leicht aus der mittleren Energie berechnen. Nach [4.17] ist der Translationsbeitrag zur Molwärme bei konstantem Volumen $\frac{3}{2} R$. Es ist $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; die Molwärme eines Gases, das lediglich Translationsfreiheitsgrade besitzt, beträgt demnach $12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Eine gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen mit den theoretischen Molwärmern zeigen bei allen Temperaturen lediglich einatomige Gase ohne innere Freiheitsgrade (Tab. 4.4, He).

Gas	T/K						
	298,15	400	600	800	1000	1500	2000
He	12,48	12,48	12,48	12,48	12,48	12,48	12,48
H ₂	20,52	20,87	21,01	21,30	21,89	23,96	25,89
O ₂	21,05	21,79	23,78	25,43	26,56	28,25	29,47
Cl ₂	25,53	26,99	28,29	28,89	29,19	29,69	29,99
N ₂	20,81	20,94	21,80	23,12	24,39	26,54	27,68
H ₂ O	25,25	25,93	27,98	30,36	32,89	38,67	42,77
CO ₂	28,81	33,00	39,00	43,11	45,98	40,05	52,02

Tab. 4.4 Molwärmern von Gasen von konstantem Volumen (C_V^m) in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Die bei zwei- und polyatomigen Gasen beobachteten Molwärmern sind stets größer als die Molwärmern einatomiger Gase und nehmen außerdem mit der Temperatur zu. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen Gasen bei höherer Temperatur auch Rotations- und Schwingungszustände angeregt werden. Für ein zweiatomiges Gas sagt das Äquipartitionsprinzip eine mittlere Energie von $\frac{7}{2} RT$ voraus; es wäre also $C_V^m = \frac{7}{2} R = 29,10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Molwärmern von H₂, N₂, O₂ und Cl₂ liegen bei Zimmertemperatur bei etwa $\frac{5}{2} R$ ($20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und scheinen sich bei höheren Temperaturen dem theoretischen Wert zu nähern. Bei polyatomigen Gasen ist die Diskrepanz zwischen den experimentellen Werten und der einfachen Theorie noch ausgeprägter. Das Äquipartitionsprinzip kann nicht erklären, warum die beobachteten Werte von C_V^m kleiner sind als die vorhergesagten, warum C_V^m mit der Temperatur zunimmt und warum die Zahlenwerte von C_V^m für verschiedene zweiatomige Gase stark voneinander abweichen. Diese Theorie trifft also für Translationen zu, ist jedoch sehr unbefriedigend bei Molekeln mit Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden. Da das Äquipartitionsprinzip eine direkte Konsequenz der kinetischen Theorie und im besonderen des MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes ist, brau-

chen wir eine völlig neue und grundlegende Theorie für die Erklärung der anomalen Wärmekapazität. Die im 14. Kapitel behandelte Quantentheorie wird uns eine Erklärung dieses Problems liefern.

24. Zusammenstöße zwischen Molekeln

Die interessantesten Ereignisse im Leben einer Molekel geschehen, wenn diese mit einer anderen Molekel zusammenstößt. Alle *chemischen Reaktionen* zwischen Molekeln sind eine Konsequenz solcher Zusammenstöße. Wichtige *Transportvorgänge* in Gasen, durch welche Energie (durch Wärmeleitung), Masse (durch Diffusion) und Impuls (durch Viskosität) von einem Punkt zu einem anderen übertragen werden, beruhen auf Zusammenstößen zwischen Gasmolekeln. In diesem Abschnitt wollen wir zunächst ein sehr vereinfachtes Modell molekularer Zusammenstöße betrachten, wobei wir die molekulare Geschwindigkeitsverteilung vernachlässigen. Anschließend sollen die Stoßvorgänge unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung genauer beschrieben werden.

Ein gasförmiges System bestehe aus den Molekelarten A und B, die sich wie starre Kugeln mit einem Durchmesser von d_A und d_B verhalten. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekeln seien auf elastische Kräfte beschränkt. Abb. 4.19 zeigt einige »Molekeln« dieses Systems. Kollisionen ereignen sich überall dort, wo sich der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier Molekeln auf $d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$ verringert. Wir stellen uns nun vor, daß A der Mittelpunkt einer Kugel

mit dem Radius d_{AB} sei. Ein Zusammenstoß wird nach dieser Modellvorstellung immer dann stattfinden, wenn der Mittelpunkt einer Molekel B in diese Sphäre einzudringen versucht.

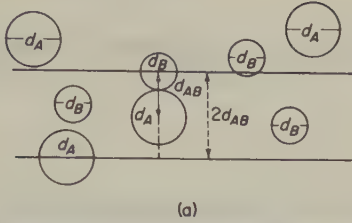
Wir wollen nun annehmen, daß alle Molekeln B an ihren Plätzen festsitzen, wogegen eine Molekel A mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit \bar{c}_A den Aufenthaltsraum der stationären Molekeln B durchzieht. Die Molekel A durchläuft in der Zeiteinheit ein zylindrisches Volumen $\pi d_{AB}^2 \cdot \bar{c}_A$. Wenn N_B/V die Zahl der Molekeln B in der Volumeneinheit ist, dann berührt die Molekel A in der Zeiteinheit $\pi d_{AB}^2 \bar{c}_A N_B/V$ Mittelpunkte von Molekeln B. Hieraus ergibt sich für die Stoßhäufigkeit einer einzelnen Molekel A:

$$z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \bar{c}_A N_B/V$$

Wenn die Volumeneinheit N_A/V Molekeln A enthält, dann beträgt die gesamte Stoßhäufigkeit für die Molekeln A und B in der Volumeneinheit:

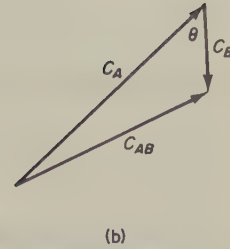
$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 N_A N_B \bar{c}_A / V^2$$

Diese Gleichung vernachlässigt das Covolumen der Molekeln; bei niederen Drücken ist die notwendige Korrektur jedoch klein.



Molekelzusammenstöße

Abb. 4.19



Relativgeschwindigkeit

Ein sehr viel gewichtigerer Fehler bei der obigen Ableitung kommt von der Annahme, daß die Molekeln B stationär sind, während die Molekeln A sich durch das Volumen hindurchbewegen. In Wirklichkeit bestimmt natürlich die *Relativgeschwindigkeit* zwischen A und B die Häufigkeit von Zusammenstößen. Diese Relativgeschwindigkeit c_{AB} ist der Wert der *Vektordifferenz* zwischen den (vektoriellen) Geschwindigkeiten von A und B. Im rechten Teil der Abb. 4.19 ist die Abhängigkeit der Größe c_{AB} vom Winkel zwischen c_A und c_B gezeigt. Es ist also:

$$c_{AB} = (c_A^2 + c_B^2 - 2c_A c_B \cos \theta)^{1/2} \quad [4.49]$$

Unsere Ausdrücke für die Stoßhäufigkeiten müssen also lauten:

$$z_{AB} = \pi d_{AB}^2 N_B \bar{c}_{AB} / V \quad [4.50]$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 N_A N_B \bar{c}_{AB} / V^2 \quad [4.51]$$

Die Größe $\pi d_{AB}^2 := \sigma_{AB}$ nennt man den Stoßquerschnitt für dieses Modell aus starren Kugeln. Aber auch wenn wir dieses Modell verlassen, wird die Größe σ beibehalten, um die experimentellen Ergebnisse für verschiedene Stoßvorgänge durch einen *effektiven Stoßquerschnitt* ausdrücken zu können.

Im nächsten Abschnitt werden wir einen genauen Ausdruck für die Stoßhäufigkeit ableiten; für die Relativgeschwindigkeit von A und B finden wir:

$$\bar{c}_{AB} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

Hierin ist μ die reduzierte Masse [4.46].

Wenn wir ein Gas betrachten, das nur aus einer Molekelart besteht, dann wird in [4.47] $m_1 = m_2$; für die Relativgeschwindigkeit erhalten wir dann:

$$\bar{c}_{AA} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{2} \bar{c}$$

Für die Zahl von Zusammenstößen, die eine einzelne Molekel in der Zeiteinheit erleidet, gilt dann:

$$z_{AA} = \sqrt{2} \pi d^2 N_A \bar{c} / V \quad [4.52]$$

Die Gesamtzahl der Zusammenstöße in der Volumen- und Zeiteinheit beträgt:

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi d^2 N_A^2 \frac{\bar{c}}{V^2} \quad [4.53]$$

(Der Faktor 1/2 ist notwendig, um nicht jeden Zusammenstoß zweimal zu zählen.) Eine wichtige Größe in der kinetischen Theorie ist die mittlere Strecke, die eine Molekel zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt: die *mittlere freie Weglänge* λ . Die mittlere Zahl der Zusammenstöße, die eine Molekel in der Zeiteinheit erleidet, ist die Größe z_{AA} in [4.52]. In dieser Zeit hat die Molekel außerdem eine Strecke \bar{c} zurückgelegt. Es ist daher $\lambda = \bar{c}/z_{AA}$, und mit [4.52] folgt:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi (N/V) d^2} \quad [4.54]$$

Um den Wert von λ für eine Molekel berechnen zu können, müssen wir deren Durchmesser d und die Avogadro'sche Konstante L kennen. Für ein ideales Gas bei 273,15 K und 1,013 bar ist $\frac{L}{V} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{0,022414}$ Molekeln m^{-3} . Für eine Molekel mit $d = 4 \cdot 10^{-12}$ m wäre dann $\lambda = 5,24 \cdot 10^{-4}$ m.

25. Strenge Ableitung der Stoßhäufigkeit

Wir betrachten wiederum ein bestimmtes Gasvolumen, das N_A Molekeln A und N_B Molekeln B enthält. Für die Zahl der Molekeln A mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$ sowie w und $w + dw$ gilt nach [4.40]:

$$dN_A = N_A \left(\frac{m_A}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-m_A(u^2 + v^2 + w^2)}{2k T} \right) du dv dw \quad [4.55]$$

In analoger Weise gilt für die Zahl der Molekeln B mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen u' und $u' + du'$, v' und $v' + dv'$ sowie w' und $w' + dw'$:

$$dN_B = N_B \left(\frac{m_B}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-m_B(u'^2 + v'^2 + w'^2)}{2k T} \right) du' dv' dw' \quad [4.56]$$

Für die Zahl der Zusammenstöße in der Volumen- und Zeiteinheit zwischen jenen Molekeln A und B, die Geschwindigkeitskomponenten in den angegebenen Bereichen haben, gilt nach [4.51]:

$$dZ_{AB} = dN_A dN_B \pi d_{AB}^2 c_{AB} / V^2 \quad [4.57]$$

Hierin ist c_{AB} die Relativgeschwindigkeit der Molekeln A und B in dem angegebenen individuellen Geschwindigkeitsbereich:

$$c_{AB} = [(u - u')^2 + (v - v')^2 + (w - w')^2]^{1/2} \quad [4.58]$$

Um die Gesamtzahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit zwischen allen Molekeln A und B zu berechnen, setzen wir [4.55], [4.56] und [4.58] in [4.57] ein und integrieren über alle Werte von u, v, w sowie u', v' und w' :

$$Z_{AB} = \frac{1}{8} N_A N_B \pi d_{AB}^2 V^{-2} \frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(\pi k T)^3} \int \int \int \int \int \int [(u - u')^2 + (v - v')^2 + (w - w')^2]^{1/2} \exp \left[\frac{-m_A(u^2 + v^2 + w^2) - m_B(u'^2 + v'^2 + w'^2)}{2kT} \right] du dv dw du' dv' dw' \quad [4.59]$$

Um diese Integration durchführen zu können, müssen wir die in »Laboratoriumskordinaten« angegebenen Variablen der sechs gewöhnlichen Geschwindigkeitskomponenten in einen Satz von sechs neuen Geschwindigkeitsvariablen transformieren. Drei von diesen geben die Komponenten der Relativgeschwindigkeit c_{AB} an:

$$u_{AB} = u - u', \quad v_{AB} = v - v', \quad w_{AB} = w - w'. \quad [4.60]$$

Die anderen drei Variablen liefern uns die Geschwindigkeitskomponenten des Massenzentrums unseres Molekelmodells aus zwei Massenpunkten:

$$\mathcal{U} = \frac{m_A u + m_B u'}{m_A + m_B}, \quad \mathcal{V} = \frac{m_A v + m_B v'}{m_A + m_B}, \quad \mathcal{W} = \frac{m_A w + m_B w'}{m_A + m_B}. \quad [4.61]$$

Wir verwenden hier die Koordinaten des Massenzentrums in ähnlicher Weise wie bei der Trennung der translatorischen von den inneren Freiheitsgraden (Abschnitt 4-20). Damit können wir den Anteil der kinetischen Energie, der auf die Bewegung des Massenzentrums entfällt, abtrennen und anschließend die Beziehung [4.59] integrieren. Es ist:

$$Z_{AB} = \frac{1}{8} N_A N_B \pi d_{AB}^2 \frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(\pi k T)^3} \int \int \int \int \int \int \exp \frac{-(m_A + m_B)(\mathcal{U}^2 + \mathcal{V}^2 + \mathcal{W}^2)}{2kT} d\mathcal{U} d\mathcal{V} d\mathcal{W} \int \int \int (u_{AB}^2 + v_{AB}^2 + w_{AB}^2)^{1/2} \exp \frac{-\mu(u_{AB}^2 + v_{AB}^2 + w_{AB}^2)}{2kT} du_{AB} dv_{AB} dw_{AB} \quad [4.62]$$

In dem obigen Ausdruck haben wir wiederum die reduzierte Masse [4.46] einge-

setzt. Beim Fortschreiten von [4.59] nach [4.62] haben wir auch von der Beziehung Gebrauch gemacht:

$$du dv dw du' dv' dw' = du_{AB} dv_{AB} dw_{AB} d\mathcal{U} d\mathcal{V} d\mathcal{W}$$

Wir können diese Beziehung für einen Satz von Komponenten beweisen; sie muß dann in gleicher Weise auch für die anderen beiden gelten. Wenn wir von den Variablen u und u' zu den neuen Variablen $u_{AB}(u, u')$ und $\mathcal{U}(u, u')$ übergehen, dann stehen die Produkte der Differentiale in folgender Beziehung zueinander:

$$du_{AB} d\mathcal{U} = \frac{\partial(u_{AB}, \mathcal{U})}{\partial(u, u')} du du'$$

Hierin ist $\partial(u_{AB}, \mathcal{U})/\partial(u, u')$ die JACOBISCHE Ableitung der Transformation, definiert durch die Determinante

$$\frac{\partial(u_{AB}, \mathcal{U})}{\partial(u, u')} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u_{AB}}{\partial u} & \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial u} \\ \frac{\partial u_{AB}}{\partial u'} & \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial u'} \end{vmatrix}$$

Für die Determinante gilt in diesem Fall nach [4.60] und [4.61]:

$$\begin{vmatrix} 1 & \frac{m_A}{m_A + m_B} \\ -1 & \frac{m_B}{m_A + m_B} \end{vmatrix} = 1$$

Die ersten drei Integrale in [4.62] haben die Form:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{-(m_A + m_B) \mathcal{U}^2}{2kT} d\mathcal{U} = \left(\frac{2\pi kT}{m_A + m_B} \right)^{1/2} \quad [4.63]$$

Dies ergibt sich aus [4.31], wenn $\gamma = \frac{X_A + X_B}{2kT}$.

Das zweite Dreifachintegral kann nach der Transformation in Polarkoordinaten gelöst werden. Es ist:

$$\begin{aligned} u_{AB}^2 + v_{AB}^2 + w_{AB}^2 &= c_{AB}^2 \\ du_{AB} dv_{AB} dw_{AB} &= c_{AB}^2 \sin \theta dc_{AB} d\theta d\phi \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für das Dreifachintegral:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} c_{AB}^3 \exp\left(\frac{-\mu c_{AB}^2}{2kT}\right) d\Phi d\theta \sin\theta dc_{AB} = 4\pi \int_0^\infty c_{AB}^3 \exp\left(\frac{-\mu c_{AB}^2}{2kT}\right)^2 dc_{AB} \\ = 8\pi \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \quad [4.64]$$

Wenn wir die Ergebnisse von [4.63] und [4.64] zusammenfassen und in [4.62] einsetzen, erhalten wir schließlich:

$$Z_{AB} = \frac{1}{8} N_A N_B \pi d_{AB}^2 V^{-2} \frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(\pi k T^3)} \left(\frac{2\pi k T}{m_A + m_B}\right)^{3/2} 8\pi \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \\ Z_{AB} = N_A N_B \pi d_{AB}^2 V^{-2} \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \quad [4.65]$$

Wenn alle Molekeln gleich und somit $m_A = m_B = m$ und $N_A = N_B = N$ sind, wird $\mu = m/2$ und $d_{AB} = d$, so daß

$$Z_{AA} = \frac{N^2}{2} \pi d^2 \sqrt{2} \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi d^2 N^2 \bar{c} \quad [4.66]$$

Der Faktor $1/2$ wird eingeführt, damit nicht jeder Zusammenstoß doppelt gezählt wird.

26. Die Viskosität eines Gases

Dem Phänomen der Viskosität begegnen wir zum ersten Mal bei der Betrachtung des Strömens von Flüssigkeiten und Gasen. Bei der hydrodynamischen oder aerodynamischen Behandlung wird die Viskosität als ein Maß für den Reibungswiderstand betrachtet, den ein strömendes Fluidum der wirkenden Scherkraft entgegensetzt. Abb. 4.20a gibt ein Bild von der Natur dieses Strömungswiderstandes. Wenn ein Fluidum an einer feststehenden, ebenen Oberfläche vorüberfließt, ist die unmittelbar an die feste Oberfläche angrenzende Schicht stationär; die hierzu parallel liegenden Schichten haben mit größer werdendem Abstand von der Oberfläche zunehmende Geschwindigkeiten. Die Reibungskraft F , die sich der Relativbewegung jeweils aneinandergrenzender Schichten widersetzt, ist proportional der Fläche \mathcal{A} zwischen den beiden bewegten Schichten und dem Geschwindigkeitsgradienten dv/dr zwischen diesen:

$$F = \eta \mathcal{A} \frac{dv}{dr} \quad [4.67]$$

Dies ist das NEWTONSche Gesetz für eine laminare Strömung. Die Proportionalitätskonstante η nennt man den *Viskositätskoeffizienten*. Ihre Einheit im internationalen Maßsystem ist das $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$, im cgs-System $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$. Die letztere Einheit nennt man das Poise ($\frac{1}{10}$ der SI-Einheit). Die Größe η ist im SI die Kraft je m^2 , die die Bewegung einer fluiden Schicht zu hemmen sucht, die mit der Geschwindigkeit von 1 m s^{-1} parallel zu einer in 1 m Abstand befindlichen, ruhenden Schicht vorbeigeführt wird.

Die von diesem Gesetz beschriebene Art von Strömung nennt man *laminar* oder stromlinienförmig. Eine Laminarströmung unterscheidet sich dadurch von einer Effusions- oder Diffusionsströmung, daß sich eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Flusses all den zufälligen Molekularbewegungen überlagert. Eine Laminarströmung ist also eine Massenströmung. Besonders wichtig ist der laminare Fluß durch Röhren, wenn der Durchmesser der Röhre sehr viel größer ist als die mittlere freie Weglänge im strömenden Medium. Die Untersuchung der Strömungen durch Röhren war die Grundlage für viele experimentelle Bestimmungen von Viskositätskoeffizienten. Die Strömungstheorie wurde zum ersten Mal von J. L. POISEUILLE (1844) ausgearbeitet.

Wir betrachten eine inkompressible Flüssigkeit, die durch eine Röhre mit kreisförmigem Querschnitt, dem Radius R und der Länge l fließt. Die Flüssigkeitsschicht direkt an den Röhrenwandungen muß ruhen; die Strömungsgeschwindigkeit nimmt dann vom Rand zum Zentrum der Röhre zu und erreicht dort ein Maximum (Abb. 4.20b). Die Lineargeschwindigkeit im Abstand r von der Röhrenachse sei v ; ein Flüssigkeitszylinder mit dem Radius r erfährt dann eine viskose Kraft, für die nach [4.67] die folgende Beziehung gilt:

$$F_r = -\eta \frac{dv}{dr} \cdot 2\pi r l$$

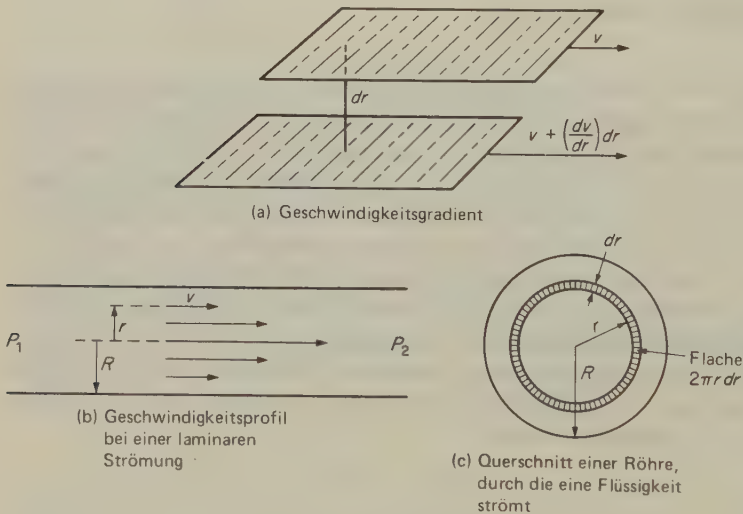


Abb. 4.20 Viskosität von Flüssigkeiten und Gasen.

Bei einer stationären Strömung muß diese Kraft genau ausgeglichen sein durch die andere Kraft, die die Flüssigkeit in diesem Zylinder vorantreibt. Da der Druck eine Kraft je Flächeneinheit ist, gilt für die treibende Kraft der Flüssigkeit:

$$F_r = \pi r^2 (P_1 - P_2)$$

Hierin sind P_1 und P_2 die Drücke am Anfang und Ende des Rohrs. Für eine stetige Strömung gilt daher:

$$-\eta \frac{dv}{dr} \cdot 2\pi r l = \pi r^2 (P_1 - P_2)$$

und

$$dv = -\frac{r}{2\eta l} (P_1 - P_2) dr$$

Durch Integration erhalten wir:

$$v = -\frac{(P_1 - P_2)}{4\eta l} r^2 + \text{const}$$

Nach unserer Hypothese ist $v = 0$, wenn $r = R$. Durch die Festlegung dieser Grenzbedingung können wir die Integrationskonstante bestimmen; wir erhalten dann:

$$v = \frac{(P_1 - P_2)}{4\eta l} (R^2 - r^2) \quad [4.68]$$

Das Gesamtvolumen der in einer Sekunde durch die Röhre strömenden Flüssigkeit können wir durch Integration über jedes Flächenelement des Röhrenquerschnitts erhalten; ein solches Flächenelement ist $2\pi r dr$ (Abb. 4.20c). Es ist daher:

$$\frac{dV}{dt} = \int_0^R 2\pi r v dr = \frac{\pi (P_1 - P_2) R^4}{8\eta l} \quad [4.69]$$

Dies ist das Gesetz von HAGEN (1839) und POISEUILLE (1841). Es wurde für ein inkompressibles Fluidum abgeleitet und kann daher mit guter Annäherung auf Flüssigkeiten, nicht aber auf Gase angewendet werden. Bei Gasen ist das Volumen eine Funktion des Drucks. Der mittlere Druck über der gesamten Röhrenlänge ist $\frac{P_1 + P_2}{2}$. Wenn P_0 der Druck ist, bei dem wir das Volumen messen, dann er-

hält die Hagen-Poiseuillesche Gleichung für Gase die folgende Form:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi (P_1 - P_2) R^4}{8\eta l} \cdot \frac{P_1 + P_2}{2P_0} = \frac{\pi (P_1^2 - P_2^2) R^4}{16\eta l P_0} \quad [4.70]$$

Durch Messung der Strömungsgeschwindigkeit eines Gases durch eine Röhre be-

kannter Dimensionen können wir also die Viskosität η des Gases bestimmen. Die Ergebnisse einiger solcher Messungen zeigt Tab. 4.5.

Gas	Mittlere freie Weglänge λ nm	Viskosität $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1} \cdot 10^6$	Wärme- leitfähigkeit κ $\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 10^3$	Spezifische Wärme c_V $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\eta c_V}{\kappa}$
NH ₃	44,1	9,76	21,5	1,67	0,76
Ar	63,5	21,0	16,2	0,314	0,41
CO ₂	39,7	13,8	14,4	0,640	0,61
CO	58,4	16,8	23,6	0,741	0,43
Cl ₂	28,7	12,3	7,65	0,342	0,55
C ₂ H ₄	34,5	9,33	17,0	1,20	0,65
He	179,8	18,6	140,5	3,11	0,41
H ₂	112,3	8,42	169,9	10,04	0,50
N ₂	60,0	16,7	24,3	0,736	0,51
O ₂	64,7	18,09	24,6	0,649	0,50

Tab. 4.5 Transporteigenschaften von Gasen (bei 273 K und 1,013 bar).

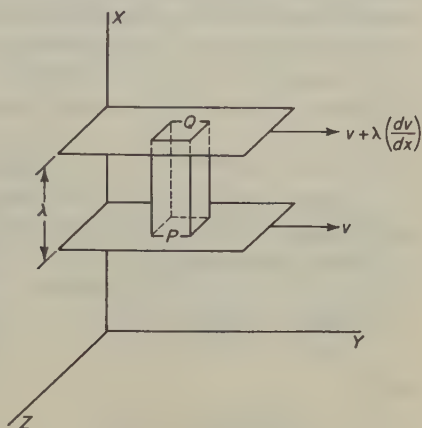
27. Kinetische Theorie der Gasviskosität

Das kinetische Bild der Gasviskosität läßt sich durch die folgende Analogie wiedergeben: Zwei Eisenbahnzüge bewegen sich auf parallelen Schienen in derselben Richtung, aber bei verschiedener Geschwindigkeit. Die Reisenden auf diesen Zügen vergnügen sich damit, zwischen den beiden Zügen hin- und herzuspringen. Wenn ein Passagier vom schnelleren auf den langsameren Zug springt, dann überträgt er einen Impuls der Größe $m\Delta v$; hierin ist m seine Masse und Δv die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den beiden Zügen. Durch diesen Impuls wird der langsamere Zug etwas beschleunigt. Umgekehrt wird ein Passagier, der vom langsameren auf den schnelleren Zug springt, den letzteren etwas verlangsamen. Dieses Springspiel verursacht also eine allmähliche Angleichung der Geschwindigkeiten der beiden Züge. Ein Beobachter, der so weit entfernt ist, daß er die hin- und herspringenden Reisenden nicht beobachten kann, wird das Phänomen als Reibung zwischen den beiden Zügen deuten.

Der Mechanismus, nach dem eine Schicht eines strömenden Gases eine viskose Kraft an einer benachbarten Schicht ausübt, ist ganz ähnlich dem eben beschriebenen Mechanismus; die Gasmolekeln übernehmen dabei die Rolle der hüpfenden Passagiere. Abb. 4.21 symbolisiert ein Gas in einer laminaren Strömung parallel zur y -Achse. Die beiden Schichten P und Q haben einen Abstand von λ ; die Schicht P bewege sich langsamer als die Schicht Q . Die Gasgeschwindigkeit nimmt nun vom Wert null an der Ebene $x = 0$ in Richtung auf die Schicht Q zu, also mit zunehmenden Werten von x . Wenn eine Molekel von P nach Q überwechselt, ohne in der Zwischenschicht einen Zusammenstoß zu erleiden, dann überträgt sie auf

Q einen Impuls, der kleiner ist als der zu den Molekeln in Q gehörende Impuls. Umgekehrt überträgt eine Molekel bei einem Sprung von Q nach P , also auf die langsamere Schicht, einen höheren Impuls als jenen, der zur Schicht P gehört. Die ungerichteten thermischen Bewegungen der Molekeln bewirken also eine Verringerung der Durchschnittsgeschwindigkeit der Molekeln in der Schicht Q und eine Erhöhung der Durchschnittsgeschwindigkeit in der Schicht P . Diese Impulsübertragung wirkt dem Geschwindigkeitsgefälle entgegen, das durch die an dem Gas wirksamen Scherkräfte verursacht wird.

Abb. 4.21 Kinetische Theorie der Gasviskosität. Das Diagramm stellt zwei Schichten eines Gases in laminarer Strömung dar, die durch die mittlere freie Weglänge λ voneinander getrennt sind. Um die Zähigkeit des Gases zu erhalten, berechnet man die Impulsübertragung zwischen den Schichten.



Aus den in Abb. 4.21 symbolisierten Vorstellungen wird deutlich, daß sich ein Gas im Zustand des viskosen Flusses sicherlich nicht in dem von der MAXWELL-BOLTZMANNschen Gleichung beschriebenen Gleichgewichtszustand befindet. Das Auftreten von Transportvorgängen bedeutet, daß das Gas nicht einheitlich ist*.

Im Falle des viskosen Flusses besteht die Uneinheitlichkeit in einem Geschwindigkeitsgradienten, dessen Richtung in unserem Beispiel in der x -Achse liegt. Dies bedeutet, daß wir einen Massenfluß der Gasmolekeln in der y -Richtung haben. Im selben Maße, wie eine Impulsübertragung von einer Schicht zur anderen stattfindet, wird die gerichtete Bewegung in eine ungerichtete thermische Bewegung der Molekeln verwandelt. Der viskose Fluß wird daher von einer Umwandlung der Energie der Massenbewegung in die Energie der ungerichteten Molekularbewegungen verwandelt: Durch die innere Reibung (Viskosität) wird mechanische Energie in Wärme verwandelt, und die Temperatur des Systems steigt.

Obwohl sich ein strömendes Gas sicherlich nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet, können wir trotzdem die für das Gleichgewicht geltenden Mittelwerte solcher Eigenschaften wie Geschwindigkeit und mittlere freie Weglänge verwenden, um eine angenähert gültige kinetische Theorie der Viskosität aufzustellen. Hierbei implizieren wir, daß die MAXWELLSche Verteilung durch den Massenfluß nicht wesentlich gestört wird; wir addieren also einfach die Geschwindigkeit des

* Eine grundlegende theoretische Untersuchung dieser Probleme stammt von S. CHAPMAN und T. C. COWLING, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, Cambridge University Press, 1952.

Massenflusses zu den Maxwell'schen Geschwindigkeiten. Wegen des ganz erheblichen mathematischen Aufwandes bei der strengen Formulierung irgendeiner Theorie können wir hier nur eine stark vereinfachte Ableitung bieten, die jedoch einige der grundlegenden Faktoren zeigen kann, die die Viskosität eines Gases beherrschen.

Die mittlere freie Weglänge λ kann als der mittlere Abstand angesehen werden, über den ein Impuls übertragen wird. Wenn der Geschwindigkeitsgradient dv/dx beträgt, dann ist die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den beiden Enden des freien Weges $\lambda \cdot dv/dx$. Eine Molekel der Masse m , die von der oberen zur unteren Schicht überwechselt, transportiert dabei einen Impuls von $m\lambda \cdot dv/dx$. Die Zahl der Molekeln, die die Flächeneinheit in der Zeiteinheit in beiden Richtungen überqueren (Abb. 4.21), ist etwa* gleich $\frac{1}{2} N\bar{c}/V$. Der in der Zeiteinheit übertragene Impuls ist daher $\frac{1}{2} \frac{N\bar{c} \cdot m\lambda}{V} \frac{dv}{dx}$.

Die in einer bestimmten Zeit zu beobachtende Impulsänderung ist äquivalent der Reibungskraft in [4.67], für die wir $F = \eta (dv/dx)$ je Flächeneinheit gefunden hatten. Es ist daher:

$$\eta \frac{dv}{dx} = \frac{1}{2} \frac{Nm\bar{c}\lambda}{V} \frac{dv}{dx}$$

und

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{Nm\bar{c}\lambda}{V} = \frac{1}{2} \rho \bar{c} \lambda \quad [4.71]$$

Diese Gleichung erweist sich als nützlich bei der Berechnung der mittleren freien Weglänge aus der leicht meßbaren Viskosität. Durch Eliminierung von λ zwischen [4.54] und [4.71] erhalten wir:

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{2\sqrt{2}\pi d^2} \quad [4.72]$$

Diese Gleichung zeigt uns, daß die Viskosität eines Gases unabhängig von seiner Dichte ist. Dieses scheinbar unvernünftige Ergebnis wurde von Maxwell vorausgesagt; die anschließende experimentelle Verifizierung war einer der Triumphe der kinetischen Theorie. Der physikalische Grund für dieses Ergebnis wird aus der vorhergehenden Ableitung klar: Je geringer die Dichte eines Gases ist, um so weniger Molekeln springen im strömenden Gas von Schicht zu Schicht; da jedoch in gleichem Maße die mittlere freie Weglänge zunimmt, wird bei jedem Sprung ein entsprechend größerer Impuls übertragen. Bei imperfekten Gasen versagt diese Gleichung jedoch, und die Viskosität nimmt mit der Dichte zu.

Die zweite wichtige Aussage von [4.72] ist, daß die Viskosität eines Gases gleichsinnig mit der Temperatur zunimmt. Wenn alle anderen Größen dieser Gleichung

* Der Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors wird verschieden angegeben. Nach einer Ableitung von S. CHAPMAN und (unabhängig) D. ENSKOG (1916 ... 1918) beträgt er 0,499.

konstant gehalten werden, ist $\eta \propto \bar{c}$; es ist aber auch $\bar{c} \propto T^{1/2}$. Die Zunahme von η mit T ließ sich experimentell gut bestätigen; allerdings steigt die Viskosität mit zunehmender Temperatur etwas schneller an als mit $T^{1/2}$. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Molekeln in Wirklichkeit keine harten Kugeln darstellen, sondern eher als »weiche Bälle« betrachtet werden müssen; jeder Kern ist ja von Kraftfeldern umgeben, die einem bestimmten Abstandsgesetz gehorchen. Je höher die Temperatur ist, um so schneller bewegen sich die Molekeln und um so tiefer können sie ineinander eindringen, bevor sie wieder auseinanderfliegen. Dieser Effekt wurde von SUTHERLAND (1893) in der folgenden Formel berücksichtigt:

$$d^2 = d_\infty^2 \left(1 + \frac{A}{T} \right) \quad [4.73]$$

Hier sind d_∞ und A Konstanten; d_∞ stellt den Grenzwert von d dar, wenn $T \rightarrow \infty$.

In jüngeren Arbeiten wurde versucht, den Temperaturkoeffizienten der Viskosität durch Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekeln quantitativ zu formulieren. Zu diesem Zweck muß wie bei der Diskussion der Zustandsgleichung das qualitative Bild starrer Molekeln modifiziert werden, um auch die Kraftfelder zwischen den Molekeln zu berücksichtigen.

28. Molekeldurchmesser und zwischenmolekulare Wechselwirkungskonstanten

Gasviskositäten und andere Transporteigenschaften von Gasen gehören zu den besten Informationsquellen über zwischenmolekulare Kräfte. Wenn wir das einfache Modell starrer Kugeln anwenden, dann liefern uns die Transportphänomene Werte für (modellhafte) Molekeldurchmesser. Jede Messung, die uns einen Wert für die mittlere freie Weglänge λ liefert, ermöglicht uns zugleich die Berechnung eines Molekeldurchmessers d durch [4.54]. Tab. 4.6 gibt eine Zusammenstellung von Molekeldurchmessern, die auf diese Weise aus Gasviskositäten berechnet wurden.

Die Tabelle enthält auch Werte von d , die nach anderen Methoden bestimmt wurden. Für die VAN-DER-WAALSSsche Konstante b gilt $b = 4Lv_m$; hierin ist $v_m = \pi d^3/6$ das Volumen einer Molekel, die als starre Kugel aufgefaßt wird. Auch aus der Vorstellung der dichtesten Kugelpackung von Molekeln in einem Kristall lassen sich Werte für d berechnen. Eine solche Packung (Kapitel 21) besteht zu 26% aus Hohlräumen; es ist also $\pi d^3/6 = 0,74 m/\rho$. Hierin ist ρ die Dichte des Kristalls in seiner dichtesten Kugelpackung. Die Unterschiedlichkeit der nach verschiedenen Methoden berechneten »Molekeldurchmesser« zeigt, daß die Modellvorstellung starrer Kugeln auch bei einfachen Molekeln nur in erster Näherung gilt. Wenn man genauere Angaben als jene wünscht, die nach dem einfachen Kugel-

Molekel	Gasviskosität	Van-der-Waals- sche Konstante b	Molrefraktion*	Dichteste Packung
Ar	0,286	0,286	0,296	0,383
CO	0,380	0,316	—	0,430
CO ₂	0,460	0,324	0,286	—
Cl ₂	0,370	0,330	0,330	0,465
He	0,200	0,248	0,148	—
H ₂	0,218	0,276	0,186	—
Kr	0,318	0,314	0,334	0,402
Hg	0,360	0,238	—	—
Ne	0,234	0,266	—	0,320
N ₂	0,316	0,314	0,240	0,400
O ₂	0,296	0,290	0,234	0,375
H ₂ O	0,272	0,288	0,226	—

* Siehe M. KARPLUS und R. N. PORTER, *Atoms and Molecules*, W. A. Benjamin, New York 1970, S. 255.

Tab. 4.6 Molekeldurchmesser (nm), aus der Gasviskosität, mit der VAN-DER-WAALSSchen Konstanten b , aus der Molrefraktion und nach der Methode der dichtesten Kugelpackung.

modell zu erhalten sind, dann interpretiert man die Werte der Gasviskosität durch Modelle, die zwischenmolekulare Kräfte (z. B. LENNARD-JONES-Potentiale) berücksichtigen. Wenn wir mit Lennard-Jones-Potentialen Transporteigenschaften berechnen wollen, dann empfiehlt sich die Verwendung von Wechselwirkungskonstanten aus Viskositäten; für die Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften verwenden wir Wechselwirkungskonstanten, die aus den zweiten Virialkoeffizienten von Gasen erhalten wurden. Tab. 4.7 enthält einige Beispiele von Lennard-Jones-Wechselwirkungskonstanten. Die notwendigen

Gas	Wechselwirkungskonstanten aus Viskositäten		Wechselwirkungskonstanten aus 2. Virialkoeffizienten	
	$\epsilon k^{-1}/K$	σ/nm	$\epsilon k^{-1}/K$	σ/nm
He	10,22	2,576	10,22	2,556
Ne	35,7	2,789	35,6	2,749
Ar	124	3,418	119,8	3,405
Kr	190	3,61	171	3,60
Xe	229	4,055	221	4,100
H ₂	38,0	2,915	37,00	2,928
N ₂	91,5	3,681	95,05	3,698
O ₂	113	3,433	117,5	3,58
CO ₂	190	3,996	189,0	4,486
CH ₄	137	3,882	148,2	3,817

Tab. 4.7 Wechselwirkungskonstanten für das LENNARD-JONESsche 6-12-Potential [4.24], berechnet nach verschiedenen Methoden. σ ist der durch [4.24] definierte Wirkungsabstand.

theoretischen Ableitungen und vollständigen Tabellen finden sich in Spezialwerken*.

29. Wärmeleitfähigkeit

Die Gasviskosität hängt von der Impulsübertragung in Richtung eines Geschwindigkeits- und damit Impulsgradienten ab. Wärmeleitfähigkeit und Diffusion können nach einer ähnlichen theoretischen Methode behandelt werden. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gases ist eine Konsequenz des Transports von kinetischer Energie in Richtung eines Temperaturgradienten; ein Temperaturgradient ist natürlich zu gleicher Zeit auch ein Gradient der kinetischen Energie. Die Diffusion in einem Gas ist der Massentransport in Richtung eines Konzentrationsgradienten.

Der Koeffizient κ der Wärmeleitfähigkeit ist definiert als der Wärmefluß \dot{q} durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit bei einem Temperaturgefälle von einer Temperatureinheit; es ist dann:

$$\dot{q} = \kappa \frac{dT}{dx}$$

Durch Vergleich mit [4.71] erhalten wir:

$$\kappa \frac{dT}{dx} = \frac{1}{2} N V^{-1} \bar{c} \lambda \frac{d\varepsilon}{dx}$$

Hierin ist $d\varepsilon/dx$ der Gradient von ε , der mittleren kinetischen Energie je Molekel. Es ist nun:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{d\varepsilon}{dT} \quad \text{und} \quad \frac{d\varepsilon}{dT} = m c_v$$

Hierin ist m die Molekelmasse und c_v die spezifische Wärme (Wärmekapazität je Masseneinheit). Hieraus folgt:

$$\kappa = \frac{1}{2} N V^{-1} m c_v \bar{c} \lambda = \frac{1}{2} \rho c_v \bar{c} \lambda = \eta c_v \quad [4.74]$$

In Tab. 4.5 finden sich die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten für eine Anzahl von Verbindungen. Hierbei muß hervorgehoben werden, daß diese einfache Theorie der Wärmeleitfähigkeit selbst für ein ideales Gas nur angenähert gilt, da sie von den nicht streng zutreffenden Voraussetzungen ausgeht, daß sich alle Molekeln

* Ein Standardwerk auf diesem Gebiet ist das von J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley, New York 1954.

mit derselben Geschwindigkeit \bar{c} bewegen und daß die Energie bei jedem Zusammenstoß völlig ausgetauscht wird*.

30. Diffusion

Das Phänomen der Diffusion läßt sich theoretisch ähnlich behandeln wie das der Wärmeleitfähigkeit. Abb. 4.22 zeigt zwei verschiedene Gase A und B bei konstantem T und P . Das Gas A befindet sich zwischen $x = -l$ und $x = +l$; das Gas B füllt den übrigen Raum zwischen $-\infty$ und $-l$ sowie von $+l$ bis $+\infty$ aus. Die hier als Beispiel gewählte Geometrie stellt nur eines von vielen Diffusionsproblemen dar, die gelöst wurden. Wir wollen nun annehmen, daß die beiden gasdichten Schieber zwischen den zwei Gasen gleichzeitig und sehr rasch herausgezogen werden. Die thermischen Bewegungen und Zusammenstöße der Gasmolekeln führen dann zu einer allmählichen Vermischung der Gase, bis eine völlig gleichmäßige Zusammensetzung erreicht ist. Bei dem in Abb. 4.22 gezeigten Fall geschieht die Vermischung nur durch Diffusion in der positiven und negativen x -Richtung. Wenn wir eine dünne Gasschicht zwischen x und $x + dx$ betrachten, dann ist die Zahl der Molekeln von A oder B je Volumeneinheit zu jedem Zeitpunkt t nur eine Funktion von x ; die Ausdrücke $C_A(x, t)$ und $C_B(x, t)$ bezeichnen diese Konzentrationen.

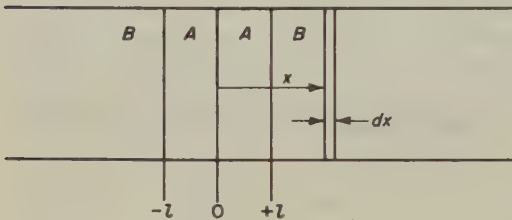


Abb. 4.22 Beispiel für ein Diffusionssystem in einer Dimension. Das Diagramm zeigt die ursprünglichen Trennflächen des Gases A vom Gas B sowie eine Gasschicht zwischen x und $x + dx$.

Der Diffusionsfluß J_A von Molekeln A durch eine Ebene an der Stelle x hindurch ist definiert als die Zahl der Molekeln von A, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit in der positiven x -Richtung wandern, abzüglich der Molekeln A, die in der gleichen Zeit durch die gleiche Fläche in entgegengesetzter Richtung diffundieren. Der Diffusionsfluß ist proportional dem Konzentrationsgefälle von A bei x :

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad [4.75]$$

* Eine verständliche Einführung in exaktere Theorien von Transportprozessen ist das Buch von J. JEANS, *Introduction to the Kinetic Theory of Gases*, Cambridge University Press 1959.

Die Proportionalitätskonstante D_{AB} nennt man den *Diffusionskoeffizienten*. [4.75] nennt man das 1. *FICKsche Diffusionsgesetz*.

Wenn im ganzen System T und P konstant sind, ist die Gesamtzahl der Molekeln je Volumeneinheit unabhängig von x ; es ist also:

$$\frac{\partial(C_A + C_B)}{\partial x} = \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0 \quad [4.76]$$

Nach [4.75] und [4.76] muß auch der gesamte Fluß von Molekeln A und B durch eine beliebige Ebene null sein:

$$J_A + J_B = 0 \quad [4.77]$$

Wenn wir in Übereinstimmung mit [4.75] schreiben:

$$J_B = -D_{BA} \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

dann folgt aus [4.76] und [4.77], daß $D_{AB} = D_{BA}$; wir können den Diffusionskoeffizienten also auch einfach mit D bezeichnen. In einer Mischung aus zwei Komponenten brauchen wir also nur *einen* Diffusionskoeffizienten zu betrachten; man nennt ihn auch den *Interdiffusionskoeffizienten* von A und B. Bei realen Lösungen hängt der Wert dieses Diffusionskoeffizienten in der Regel von der Zusammensetzung der Lösung ab.

Die Tatsache, daß es in einer Mischung aus zwei Komponenten nur einen Diffusionskoeffizienten gibt, scheint verwirrend bei der radioaktiven Markierung und ihrer Anwendung auf Diffusionsprozesse. Wir können ja in der Tat eine bestimmte Komponente markieren und ihr Vordringen in einer zweiten Komponente messen. Für radioaktive Komponenten A^* und B^* können wir dann *Tracer-Diffusionskoeffizienten* definieren und messen:

$$J_{A^*} = -D_{A^*} \frac{\partial C_{A^*}}{\partial x}$$

$$J_{B^*} = -D_{B^*} \frac{\partial C_{B^*}}{\partial x}$$

Die Koeffizienten D_{A^*} und D_{B^*} bezeichnen unabhängig voneinander die Diffusion von A^* und B^* durch die Mischung von A und B. (Da wir nun tatsächlich mehr als die zwei ursprünglichen Komponenten A und B im System haben, widersprechen wir nicht der zuvor getroffenen Feststellung, daß es in einem binären System nur einen einzigen Interdiffusionskoeffizienten D gibt.) Im Idealfall (Gase bei niederem Druck) ist D ein Mittelwert (»Gewichtsmittel«) von D_{A^*} und D_{B^*} :

$$D = \frac{C_B D_{A^*} + C_A D_{B^*}}{C_A + C_B} = X_B D_{A^*} + X_A D_{B^*} \quad [4.78]$$

Hierin ist X der Molenbruch.

Die grundlegende Differentialgleichung für die Diffusion (in einer Dimension) kann folgendermaßen abgeleitet werden. Wir betrachten ein Volumen im Bereich zwischen x und $x + dx$, dessen Querschnitt die Flächeneinheit besitzt (Abb. 4.22) und schreiben einen Ausdruck für die Zunahme der Konzentration von A mit der Zeit, $\partial C_A / \partial t$. Diese Zunahme muß gleich der Differenz sein zwischen der Zahl der Molekeln A, die in der Zeiteinheit in das betrachtete Volumen eindiffundieren, und der Zahl der Molekeln, die aus dem Volumen herausdiffundieren, dividiert durch das Volumen selbst (dx). Es ist also:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{dx} [J_A(x) - J_A(x + dx)]$$

Es ist aber auch:

$$J_A(x + dx) = J_A(x) + \left(\frac{\partial J_A}{\partial x} \right) dx$$

Aus [4.75] erhalten wir daher:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial J_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad [4.79]$$

Falls D unabhängig von x ist, wird aus [4.79]:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) \quad [4.80]$$

Diese Gleichung nennt man das 2. FICKSche Diffusionsgesetz.

Dieses Gesetz hat dieselbe Form wie die partielle Differentialgleichung für die Wärmeleitung:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \beta \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)$$

Hierin ist β der thermische Diffusionskoeffizient (Quotient aus thermischer Leitfähigkeit und Wärmekapazität je Volumeneinheit). Alle Lösungen für Wärmeleitungsprobleme, die für eine Vielzahl von Grenzbedingungen erhalten wurden, können auch auf Diffusionsprobleme angewandt werden*.

Bei der Ableitung von [4.71] haben wir den Viskositätskoeffizienten aus dem Impulstransport in Richtung eines Geschwindigkeitsgefälles berechnet. Der Diffusionskoeffizient mißt den Transport von Molekeln in Richtung eines Konzentrationsgefälles. Wenn wir also die mittlere freie Weglänge durch die einfache Beziehung [4.71] einführen, erhalten wir:

* J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, The Clarendon Press, Oxford 1956;
H. S. CARSLAW und J. C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solids*, ibid., 1959.

$$D = \frac{\eta}{\varrho} = \frac{1}{2} \lambda \bar{c} \tag{4.81}$$

Dieser Ausdruck gilt für den Selbstdiffusionskoeffizienten, den man in reinen Gasen und Flüssigkeiten durch markierte Molekeln bestimmen kann. Für eine Mischung zweier verschiedener Gase gilt nach [4.78].

$$D = \tfrac{1}{2} \lambda_1 \bar{c}_1 X_2 + \tfrac{1}{2} \lambda_2 \bar{c}_2 X_1$$

Hierin sind X_1 und X_2 die Molenbrüche.
Unsere Ergebnisse bei der Behandlung von Transportvorgängen durch die mittlere freie Weglänge lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Phänomen	Transportierte Größe	Genauer theoretischer Ausdruck für starre Kugeln	Internationale Einheiten des Koeffizienten
Viskosität	Impuls, mv	$\eta = 0,499 \, \bar{c} \varrho \lambda$	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit	kinetische Energie, $\tfrac{1}{2} mv^2$	$\kappa = 1,261 \, \bar{c} \bar{c} \lambda c_V$	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
Diffusion	Masse, m	$D = 0,599 \, \bar{c} \lambda$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Tab. 4.8 Transportvorgänge in Gasen.

31. Lösungen der Diffusionsgleichung

Die partielle Differentialgleichung [4.80] ist zweiter Ordnung, linear und homogen. Sie ist vom parabolischen Typ, und ihre Lösung muß einer Grenzbedingung und einer Ausgangsbedingung genügen. Die einfachste Grenzbedingung würde die Werte für $C(t)$ zu allen Zeiten an den Grenzen des Bereiches festlegen, durch welchen eine Diffusion stattfindet. Die Ausgangsbedingung würde den Wert von $C(x)$ bei einer bestimmten Zeit (z. B. $t = 0$) festlegen.

Eine Lösung der Gleichung erhalten wir z. B. durch Substitution in [4.80]:

$$C = \alpha t^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt) \tag{4.82}$$

Welchen Grenz- und Ausgangsbedingungen entspricht diese Lösung? Wenn $t \rightarrow 0$ ist $C = 0$ für alle Werte von x , ausgenommen $x = 0$; in letzterem Falle geht $C \rightarrow \infty$. Diese Situation nennt man eine *momentane ebene Quelle* am Ursprung. Sie würde dem Zustand in Abb. 4.22 entsprechen, falls die Breite von $-l$ bis $+l$ bei $x = 0$ in eine Ebene von der Dicke null zusammengepreßt würde. Die Konstante α bezieht sich auf die Stärke der Quelle, also auf die Menge N von B, die ursprünglich an der Stelle $x = 0$ vorhanden ist. Wegen der Erhaltung der Masse können wir für eine beliebige Zeit t schreiben:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} t^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt) dx$$

$$N = 2\alpha(\pi D)^{1/2}$$

Aus [4.82] wird daher:

$$C = \frac{N}{2(\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp(-x^2/4Dt) \quad [4.83]$$

Bei diesem eindimensionalen Problem wird die Konzentration C als Zahl von Molekeln je Längeneinheit angegeben. Geschieht die Diffusion durch einen Querschnitt mit der Flächeneinheit, dann geben wir die Konzentration in der üblichen Weise als Zahl von Molekeln je Volumeneinheit an.

Abb. 4.23 zeigt die Funktion [4.83] für drei verschiedene Werte von Dt ; dies macht deutlich, wie sich die Molekeln B von der ebenen Quelle aus durch Diffusion ausbreiten.

Für den in Abb. 4.23 gezeigten Diffusionsvorgang gibt es eine interessante und wichtige Betrachtungsweise. Wir können nämlich unsere Aufmerksamkeit auf eine individuelle Molekel B richten und nach der Wahrscheinlichkeit fragen, mit der sie innerhalb einer Zeit t eine Strecke x durch Diffusion zurückgelegt hat. Hierbei müssen wir natürlich einen bestimmten Abstandsbereich zulassen; wir nennen also $p(x)dx$ die Wahrscheinlichkeit, daß die Molekel bis in einen Bereich zwischen x und $x + dx$ diffundiert ist. Diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich einfach aus der Menge an Substanz zwischen x und $x + dx$, dividiert durch die gesamte Substanzmenge in der ursprünglichen Quelle. Es ist also:

$$p(x)dx = \frac{C(x)dx}{N} = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt) dx$$

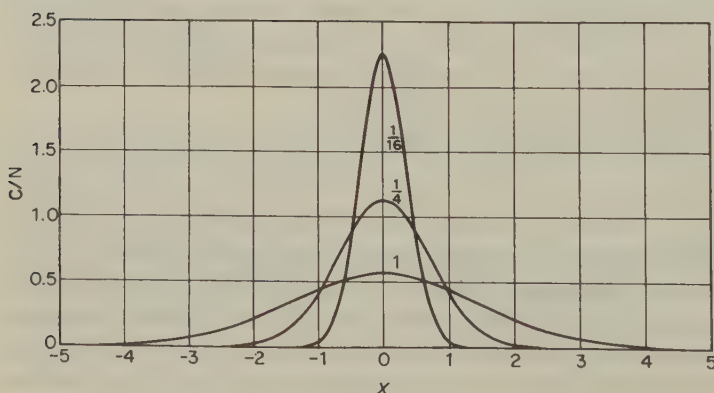


Abb. 4.23 Konzentrationsprofile für die Diffusion, die von einer momentanen ebenen Quelle ausgeht. Die Zahlen an den Kurven bedeuten verschiedene Werte von Dt .

Unter Berücksichtigung dieser Interpretation können wir nun nach dem mittleren Abstandsquadrat $\overline{x^2}$ fragen, das eine Molekel im Zeitraum t durch Diffusion zu-

rückgelegt hat. (Wir können hier nicht einfach \bar{x} verwenden, da die Diffusion in positiver oder negativer Richtung gleich wahrscheinlich und daher $\bar{x} = 0$ ist.) Es ist:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x) dx \quad [4.84]$$

Wenn wir [4.83] in [4.84] einsetzen und das Integral lösen, erhalten wir:

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad [4.85]$$

Diese einfache Beziehung wird oft für die rasche Abschätzung mittlerer Diffusionsabstände verwendet, und zwar nicht nur in Gasen, sondern auch in Flüssigkeiten und Festkörpern. Geologen beschäftigen sich z. B. mit der Frage, ob Diffusion im festen Zustand ein Mechanismus für den Transport mineralischer Bestandteile sein könnte. Ein recht typischer Diffusionskoeffizient für einen Diffusionsvorgang im festen Zustand bei Umgebungstemperatur ist der für Helium in Turmalin: $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Wie weit würde nun ein Heliumatom in einem Turmalinkristall in einer Million Jahren diffundieren? Mit [4.85] erhalten wir:

$$\overline{x^2} = 2 \cdot 10^{-12} \cdot 10^6 \cdot 3,156 \cdot 10^7 \text{ m}^2 = 63,12 \text{ m}^2$$

$$\sqrt{\overline{x^2}} = 7,94 \text{ m}$$

Solche Zahlen sind auch für kosmische Forschungen von großer Bedeutung, etwa bei der Frage nach dem Alter von Meteoriten und der Auswirkung kosmischer Strahlung auf Mineralien.

5. Kapitel

Statistische Mechanik

Eine Intelligenz, die alle Kräfte wüßte, durch die die Natur bewegt wird und mit den verschiedenen Stellungen aller ihrer Teile in irgendeinem gegebenen Moment vertraut wäre – vorausgesetzt, sie wäre umfassend genug, um diese Daten der Analyse zu unterwerfen –, würde in ein und derselben Formel die Bewegungen der größten Körper wie des leichtesten Atoms zusammenfassen. Nichts wäre für sie ungewiß; die Zukunft wie die Vergangenheit wären gegenwärtig vor ihren Augen.

PIERRE SIMON LAPLACE

Essais philosophiques sur les probabilités

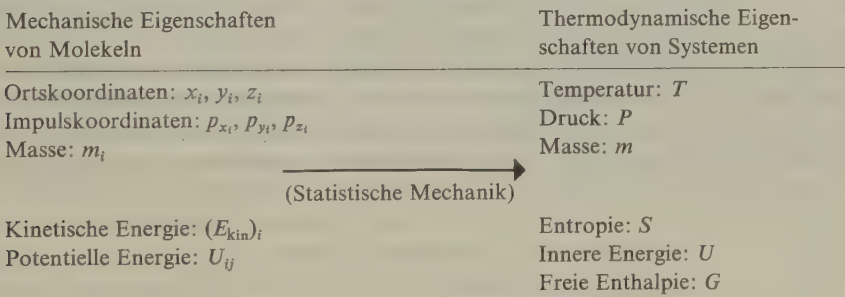
Das Hauptproblem der physikalischen Chemie besteht in der Berechnung der makroskopischen Eigenschaften eines Systems aus seinen Strukturmerkmalen und aus den Eigenschaften der Atome und Molekeln, aus welchen das System zusammengesetzt ist*. Die makroskopischen Eigenschaften von Systemen, die sich im Gleichgewicht befinden, pflegen wir durch die in der Gleichgewichtsthermodynamik üblichen Variablen zu beschreiben. Die makroskopischen Eigenschaften von Systemen, die sich *nicht* im Gleichgewicht befinden, beschreiben wir durch die bei der Diskussion von Geschwindigkeitsvorgängen und Transportphänomenen eingeführten Variablen. Im Prinzip sollte es möglich sein, die Eigenschaften sowohl von Gleichgewichts- als auch von Ungleichgewichtssystemen aus den Eigenschaften der das System bildenden Molekeln zu berechnen. Sollte diese Aufgabe jemals gelöst werden, dann können wir das Kapitel *Physikalische Chemie* im Buch der Wissenschaften als abgeschlossen betrachten. Gegenwärtig sind wir allerdings noch weit von diesem Ziele entfernt. In den folgenden Abschnitten werden wir sehen, daß die Theorie der Gleichgewichtseigenschaften sehr weit entwickelt wurde; im Gegensatz hierzu steht die sehr viel schwierigere Theorie der Ungleichgewichtszustände noch am Beginn ihrer Entwicklung.

* Bei den folgenden Diskussionen wollen wir die Bezeichnung *Molekel* auch für Atome und Ionen verwenden.

1. Die statistische Methode

Unseren Betrachtungen legen wir willkürlich ein System zugrunde, das aus einem Gramm Sauerstoff in einem Volumen von 1 dm^3 bei 300 K besteht. Wir nehmen nun an, wir könnten eine vollständige und quantitative Information über die Eigenschaften aller einzelnen Molekeln und ihrer Wechselwirkungen untereinander als Funktion der Zeit erhalten. Zu diesen Eigenschaften würden alle jene zählen, mit denen die gewöhnliche Mechanik Molekeln beschreiben würde: Ort, Impuls, kinetische und potentielle Energie. Die zu berechnenden thermodynamischen Eigenschaften wären dann jene, die den Zustand des Systems im Gleichgewicht und unter den angegebenen Bedingungen des Drucks P , der Entropie S , der inneren Energie U , der freien Enthalpie G (GIBBSsche freie Energie) usw. beschreiben.

Jedes makroskopische System enthält eine beträchtliche Anzahl von Molekeln – ein Gramm Sauerstoff zum Beispiel $1,88 \cdot 10^{22}$. Es ist auch nicht angenähert möglich, den zeitlichen Verlauf der Variablen so vieler einzelner Molekeln im Auge zu behalten. Jede Theorie, die versucht, das Verhalten makroskopischer Systeme durch die Eigenschaften von Molekeln zu deuten, muß sich daher auf statistische Methoden stützen. Durch solche Methoden läßt sich das zu erwartende Durchschnittsverhalten einer großen Ansammlung von Teilchen berechnen. In der Tat sind die Ergebnisse aus statistischen Methoden um so zuverlässiger, je größer eine solche Ansammlung ist. So kann niemand im voraus bestimmen, ob ein gegebenes Radiumatom innerhalb der nächsten 10 Minuten, der nächsten 10 Tage oder der nächsten 10 Jahrhunderte zerfallen wird. Wir wissen jedoch, daß von einem Gramm Radium in 1 s $3,7 \cdot 10^{10}$ Atome zerfallen (frühere Einheit der Radioaktivität). Die Disziplin, die es uns erlaubt, die theoretische Verknüpfung zwischen mikroskopischen mechanischen Eigenschaften und makroskopischen thermodynamischen Eigenschaften herzustellen, wird daher *statistische Mechanik* genannt. Wir können diese Verknüpfung wie folgt symbolisieren:



Zusätzlich zu den obengenannten Variablen gibt es *äußere Variable*, die sowohl bei der mechanischen als auch bei der thermodynamischen Beschreibung vorkommen. In den meisten Fällen, die wir betrachten werden, ist die einzige äußere Variable das Volumen V .

Welche Vorstellungen und welcher mathematische Formalismus stecken nun in dem dicken Pfeil unseres Schemas? Das Problem fängt schon damit an, daß wir die Einzelwerte der mechanischen Variablen für die Molekeln des Systems nicht kennen, ja grundsätzlich nicht erfahren können. Wir kennen jedoch die *möglichen Werte*, die diese mechanischen Variablen für eine beliebige einzelne Molekel annehmen können. Fundamental ist der folgende Unterschied zwischen Mechanik und Thermodynamik: Thermodynamische Systeme ändern sich, sofern sie nicht kinetisch gehemmt sind, spontan immer in derselben Richtung, nämlich zum Gleichgewichtszustand hin. In den mechanischen Eigenschaften einer einzelnen Molekel weist nichts auf ein solches Verhalten des Systems hin.

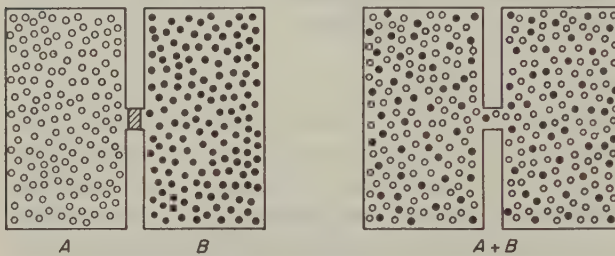


Abb. 5.1 Mischungsbildung durch gegenseitige Diffusion zweier Gase.

Dieser Unterschied wird beim Vorgang der Diffusion besonders deutlich. Die Abb. 5.1 stellt zwei Gase A und B dar, die unter gegenseitiger Diffusion eine Mischung bilden.

Wenn sie einmal gemischt sind, werden sie nicht mehr durch eine Umkehrung des Diffusionsprozesses entmischt. Für irgendeine einzelne Molekel A gibt es jedoch keinen Grund, warum sich nicht alle ihre Geschwindigkeitskomponenten umkehren sollten und sie dadurch auf derselben Strecke, nur in umgekehrter Richtung, zu ihrem (beliebig gewählten) Ausgangspunkt zurückkehren könnte.

Bei der Mischung idealer Gase durch Diffusion tritt keine Änderung der inneren Energie des Systems auf. Die treibende Kraft bei der Diffusion ist ausschließlich die Entropiezunahme beim Mischungsvorgang. Wie läßt sich nun dieser Zuwachs an Entropie aus den Eigenschaften der Molekeln erklären? Ganz sicher nicht so, daß wir irgendwelche Eigenschaften einzelner, individueller Molekeln betrachten. Wir müssen vielmehr einen Zusammenhang zwischen dieser Entropiezunahme des Systems und irgendeiner Eigenschaft einer Ansammlung von Molekeln herstellen.

2. Entropie und Unordnung

Wir können einen Einblick in den Entropiezuwachs bei der Mischung durch Interdiffusion zweier Gase gewinnen, wenn wir diesen Vorgang zunächst einmal für eine wesentlich geringere Anzahl von Molekeln betrachten. Einen Zustand hoher

Ordnung haben wir z. B. bei einem neuen Satz von Skatkarten, in dem alle Karten in der richtigen Rangordnung vom Kreuz As bis zur Karo Sieben liegen. Es gibt natürlich nur eine einzige korrekte Reihenfolge, und wenn wir auch nur *eine* Karte an eine falsche Stelle stecken, dann ist die Ordnung zerstört. Es gibt beim Skatspiel 31 »falsche« Stellen für eine bestimmte Karte. Wenn wir nun die zusätzliche Forderung aufstellen, daß jede beliebige Karte umgesteckt werden kann, dann erhalten wir $W = 31^2 = 961$ verschiedene Anordnungen, die dieser Forderung genügen.

In der später noch zu erörternden Nomenklatur thermodynamischer Systeme würden wir sagen, daß es 961 verschiedene *Zustände* (*Mikrozustände*) des Skatspiels gibt, die dieselbe *Verteilung* (*Makrozustand*) realisieren, nämlich die, bei welcher eine Karte umgesteckt ist.

Streng logisch müßte noch zwischen dem hier eingeführten Begriff Makrozustand und dem *thermodynamischen Zustand* unterschieden werden. Der Makrozustand wäre dann die kinetische Deutung des phänomenologischen thermodynamischen Zustandes. Praktisch hat diese Unterscheidung keine Bedeutung.

Man beachte, daß jede dieser Anordnungen mit einer »verirrten« Karte genauso definiert ist wie die korrekte Reihenfolge. Es gibt $W = 961$ verschiedene Anordnungen, die sich durch die Angabe charakterisieren lassen, eine Karte sei umgesteckt worden; hierbei wird nicht angegeben, welche Karte dies ist und wo sie jetzt steckt. Da wir auf diese letztere, präzise *Information* verzichten, können wir sagen, daß der etwas geringere Ordnungszustand (eine von 32 Karten hat sich verirrt) 961 mal *wahrscheinlicher* ist als die Anordnung, von der wir ausgegangen sind und die wir als die größtmögliche Ordnung des Systems ansehen wollen. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung ist der Zahl der sie realisierenden möglichen Mikrozustände (W) proportional; die relative Wahrscheinlichkeit zweier beliebiger Makrozustände beträgt demnach W_1/W_2 .

Die Wahrscheinlichkeit ist ein echter Bruch, wohingegen W selbst eine große Zahl sein kann. Im Fall einer umgesteckten Karte wäre die Wahrscheinlichkeit $p = W/N!$. Da die Gesamtzahl der Anordnungen des Skatspiels 32! ist, ist für diesen Fall $p = 961/32! = 3,65 \cdot 10^{-33}$.

Wenn wir nun das Kartenspiel mischen, wird die vorherige Anordnung zerstört. Wir erhalten dadurch eine der 32! möglichen Anordnungen, wissen aber nicht welche: Wir haben die *gesamte Information verloren*, die wir zuvor über die Anordnung der Karten besaßen. Nun sind ja unsere Karten glücklicherweise gekennzeichnet, und wir erinnern uns an das Ordnungsprinzip; wir können also durch Sortieren die ursprüngliche Reihenfolge herstellen. Wir können aber nicht verlangen, daß wir durch weiteres Mischen des Kartenspiels innerhalb eines vernünftigen Zeitraums zur ursprünglichen Ordnung zurückgelangen. (Die Karten kennen weder ihren Rang noch die vorgegebene Ordnung.)

Warum ist die durch Mischen hergestellte Unordnung ihrer Natur nach irreversibel? Sie ist es nicht etwa, weil irgendeine durch Mischen hergestellte Anordnung wahrscheinlicher wäre als irgendeine andere, die vor dem Mischvorgang bestanden hat. Der Mischvorgang führt deswegen zur »Unordnung«, weil die Zahl der

»ungeordneten« Zustände, also jener Anordnungen, die von der ursprünglichen abweichen, schon bei Systemen mit einer geringen Zahl von Konstituenten um vieles größer ist als eins. *Jede besondere Reihenfolge – auch die, die wir als geordnet ansehen – hat dieselbe Wahrscheinlichkeit von $1/32!$* (Prinzip der gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeiten). Wenn wir aber alle anderen außer der einen Reihenfolge als ungeordnet bezeichnen, dann sind die Chancen für die Entstehung ungeordneter Zustände beim Mischvorgang überwältigend groß. Wir können daher die Ergebnisse des Mischens so zusammenfassen.

*Abnahme der Ordnung,
Zunahme der Unordnung,
Verlust der Information;*

und wir fügen hinzu:

Zuwachs an Entropie.

Die Analogie zwischen dem Mischen der Karten und dem Mischen von Gasen durch gegenseitige Diffusion ist augenscheinlich. Der ursprüngliche Zustand des binären Systems in Abb. 5.1 (beide Komponenten völlig getrennt) entspricht dem Zustand eines Kartenspiels, bei dem jeweils alle roten und alle schwarzen Karten beieinanderliegen. Dem mechanischen Mischvorgang der Karten entspricht die spontane Diffusion der Gasmolekeln aufgrund ihrer thermischen Bewegungen. Die sich ergebende Mischung von Molekeln A und B stellt einen maximalen Unordnungszustand dar. Diese ist zusammen mit allen anderen Mischungszuständen wegen der ungeheuer großen Zahl von Molekeln in unserem System unvorstellbar viel wahrscheinlicher als der einzige ungemischte Zustand. Wir haben zudem Information verloren in dem Sinne, daß wir nicht länger sagen können, in welchem Teil unserer Anordnung eine bestimmte Molekel jetzt ist oder zuvor war.

Der gemischte Zustand hat eine größere Entropie als der ungemischte. Um eine quantitative Beziehung zwischen der Entropie S und der Zahl W der verschiedenen Mikrozustände des Systems herzustellen, erinnern wir uns daran, daß die Entropie additiv, die Zahl W jedoch multiplikativ ist. Wenn wir ein System betrachten, das in zwei Teile geteilt ist, dann ist die Entropie des gesamten Systems die Summe der Entropien seiner Teile: $S = S_1 + S_2$. Andererseits ergibt sich die Zahl W der verschiedenen Zustände des kombinierten Systems aus dem Produkt der Zustände der beiden Teile des Systems. Es ist also $W = W_1 \cdot W_2$, da jeder der W_1 Zustände des Teils I mit jedem der W_2 Zustände des Teils II kombiniert werden kann. Zwischen S und W muß also eine logarithmische Beziehung bestehen, die in ihrer allgemeinen Form folgendermaßen lautet:

$$S = a \ln W + b \quad [5.1]$$

Der Wert der Konstanten a läßt sich herleiten, indem man einen einfachen Vorgang, für den das ΔS thermodynamisch bestimmt werden kann, nach dem Ge-

sichtspunkt seiner Wahrscheinlichkeit analysiert. Dieser Vorgang bestehe in der Expansion eines Mols eines idealen Gases von einem Behälter mit dem Volumen V_1 in einen evakuierten Behälter des Volumens V_2 . Dabei soll der Druck von P_1 auf P_2 absinken, das Volumen nimmt von V_1 auf $V_1 + V_2$ zu. Für die Entropiezunahme bei dieser Expansion gilt:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

Es ist $R = Lk$; damit erhalten wir:

$$\Delta S = k \cdot \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{-L} \quad [5.2]$$

Wenn die Behälter miteinander verbunden werden, erhält man die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Molekel im ersten Behälter anzutreffen, einfach aus dem Verhältnis des Volumens V_1 zum Gesamtvolumen $V_1 + V_2$. Da Wahrscheinlichkeiten multiplikativ sind, ist die Chance, daß sich alle L Molekeln im ersten Behälter aufhalten (Wahrscheinlichkeit p_1 für den ursprünglichen Zustand des Systems):

$$p_1 = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^L$$

Der Volumenquotient ist < 1 ; wir sehen also hier schon, daß p_1 eine Zahl ist, die nur wenig größer als null ist. Im Endzustand müssen sich alle Molekeln in einen oder anderen Behälter (also im Gesamtvolumen) befinden; die Wahrscheinlichkeit für diesen Zustand ist also $p_2 = 1^L = 1$. Demnach ist $p_2/p_1 = W_2/W_1 = [V_1/(V_1 + V_2)]^{-L}$. Man erhält dann mit [5.1]:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = a \ln \frac{W_2}{W_1} = a \ln \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^{-L}$$

Dies ist nun die gewünschte Beziehung zwischen der thermodynamischen und der statistischen Definition der Entropie. Ein Vergleich mit [5.2] zeigt, daß die Konstante a gleich der BOLTZMANNschen Konstante k ist. Es ist also

$$S = k \ln W + b \quad [5.3]$$

Für eine Änderung vom Zustand 1 in den Zustand 2 gilt:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Diese Beziehung wurde zuerst von BOLTZMANN (1896) aufgestellt.

Die relative Wahrscheinlichkeit, eine Entropieabnahme ΔS unter den Gleichgewichtswert zu beobachten, ergibt sich aus [5.3]:

$$\frac{W}{W_{\text{eq}}} = e^{-\Delta S/k}$$

Für 1 Mol Helium hat $\Delta S/k$ bei 273 K den Wert $9 \cdot 10^{24}$. Die Wahrscheinlichkeit, eine Entropieabnahme um ein Millionstel dieses Betrages beobachten zu können, ist etwa $e^{-10^{19}}$ oder $1/e^{10^{19}}$. Eine solche Schwankung im makroskopischen Maßstab ist so unwahrscheinlich, daß sie »niemals« beobachtet wird. Niemand, der ein Buch auf einem Pult liegen sieht, würde erwarten, daß es spontan wie in jähem Schrecken zur Decke hinauffliegen würde. Jedoch ist es nicht *unmöglich*, sich eine Situation vorzustellen, bei der alle Molekeln im Buch sich spontan in einer bestimmten Richtung bewegen. Nur ist ein solcher Fall extrem unwahrscheinlich, da es unvorstellbar viele Molekeln in einem Buch oder in einem anderen makroskopischen Stück Materie gibt. Jeder, der ein Buch spontan gegen die Decke fliegen sieht, hat es *höchstwahrscheinlich* mit einem Poltergeist und nicht mit einer Energieschwankung zu tun. Nur wenn ein System sehr klein ist, besteht eine gute Chance, eine merkliche *relative Entropieabnahme* beobachten zu können.

3. Entropie und Information

Ordnungszustände in einem System entsprechen einer zusätzlichen, spezifischen Aussage über dieses System. Eine Zunahme an Information entspricht einer Abnahme der Entropie des Systems. Es erhebt sich nun die Frage, ob sich eine quantitative Beziehung zwischen Entropie und Information erhalten läßt.

Ein erster Schritt in dieser Richtung ist das quantitative Maß für die Information, wie es durch die *Informationstheorie* von WEAVER und SHANNON geliefert wird*. Wir gehen von einer bestimmten Situation aus, in der N verschiedene Ereignisse mit derselben a-priori-Wahrscheinlichkeit stattfinden können. Während wir Information über die Situation gewinnen, soll ein bestimmtes Ereignis tatsächlich stattfinden. Je größer die Zahl N der möglichen Ereignisse ist, um so mehr Information gewinnen wir durch das Einengen der Ereignisse von N auf ein einziges. Wir definieren die dabei gewonnene Information durch

$$I = K \ln N \quad [5.4]$$

Hierin ist K eine noch zu spezifizierende Konstante. Der logarithmische Zusammenhang in dieser Beziehung ist notwendig, um aus der Information eine additive Eigenschaft zu machen. Wenn wir nun zwei unabhängige Systeme mit N_1

* L. BRILLOUIN, *Science and Information Theory*, Academic Press, New York 1956.

gleich wahrscheinlichen Ereignissen für das erste und N_2 Ereignissen für das zweite System haben, dann ist die Gesamtzahl der möglichen Ereignisse $N = N_1 N_2$; jedes Ereignis des ersten Systems kann ja mit jedem der N_2 Ereignisse des zweiten kombiniert werden. Es ist daher:

$$I = K \ln N_1 N_2 = K \ln N_1 + K \ln N_2 = I_1 + I_2$$

Die Wahl von K wird durch die Einheit der Information bestimmt. Eine Information wird oft mit Hilfe eines binären Codes übertragen, in einem Computer z. B. mit einem Schaltelement, das entweder eingeschaltet (1) oder ausgeschaltet ist (0). Wenn eine Nachricht n solcher Symbole enthält, würde es $N = 2^n$ Möglichkeiten für die Anordnung dieser Symbole geben. Dann ist $I = K \ln N = K \cdot n \ln 2$. Wenn die Konstante K so gewählt wird, daß $K \ln 2 = 1$ ist, dann ist

$$I = n := {}^2\log N$$

Die so definierte Einheit der Information nennt man ein *bit*. Diese Bezeichnung ist aus dem englischen Begriff *binary digit* (= Binärziffer) entstanden. Als Beispiel wählen wir wieder einen Satz Karten, in dem wir eine Karte kennzeichnen. Für die dadurch gegebene Information gilt $I = {}^2\log 32 = 5$ (es ist $2^5 = 32$). Die Kennzeichnung der Karte erfordert also fünf Informationsbits. (Fünf aufeinander folgende Divisionen durch 2 legen eine bestimmte Karte fest.)

Wir können die Information auch in thermodynamischen Einheiten messen, indem wir die Konstante in [5.4] so wählen, daß $K = k$, der BOLTZMANNschen Konstanten, ist. Wenn wir ursprünglich die Information $I_0 = 0$ entsprechend den N_0 Möglichkeiten und am Schluß $I_1 > 0$ entsprechend den N_1 Möglichkeiten haben, dann gilt:

$$I_1 = k \ln \frac{N_0}{N_1}$$

Wenn die hier betrachteten Möglichkeiten den unterscheidbaren Zuständen im thermodynamischen System von BOLTZMANN entsprechen, dann gilt:

$$\Delta S = S_1 - S_0 = k \ln \frac{N_1}{N_0}$$

Hieraus folgt:

$$-I_1 = S_1 - S_0 = \Delta S \quad [5.5]$$

Wir können also die Entropie als negative Information (*Neginformation*) oder die Information als negative Entropie (*Negentropie*) deuten.

4. Die STIRLING-Formel für $N!$

Bei der Berechnung der Anzahl der verschiedenen möglichen Anordnungen elementarer Einheiten (Atome, Molekeln, Ionen, Oszillatoren), die die makroskopischen Systeme bilden, müssen oft die Fakultäten großer Zahlen bestimmt werden. Eine nützliche Formel, die wir STIRLING (1730) verdanken, läßt sich folgendermaßen ableiten. Es ist:

$$N! = N(N-1)(N-2) \dots (2)(1)$$

Hieraus folgt:

$$\ln N! = \sum_{m=1}^N \ln m$$

Bei großen Werten von m kann diese Summe durch ein Integral angenähert werden:

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln m \, dm$$

Bei der Lösung dieses Integrals wird die Methode der partiellen Integration angewandt.

Aus der Regel für das Differential eines Produktes

$$d(u \cdot v) = u \cdot dv + v \cdot du$$

ergibt sich

$$\int d(u \cdot v) = u \cdot v = \int u \cdot dv + \int v \cdot du$$

und schließlich

$$\int u \, dv = uv - \int v \cdot du$$

Die Berechnung von $\int u \cdot dv$ ist damit zurückgeführt auf die Aufgabe der Bestimmung von $\int dv = v$ und auf die von $\int v \cdot du$.

Im vorliegenden Beispiel läßt sich einsetzen:

$$u = \ln m \quad \text{und} \quad dv = dm$$

damit wird

$$du = \frac{1}{m} dm \quad \text{und} \quad v = m$$

Es ist unnötig, eine Integrationskonstante beizufügen, da diese bei der Rechnung herausfällt.

Es ist

$$\begin{aligned} \int_1^N \ln m \, dm &= \left| m \ln m \right|_1^N - \int_1^N dm \\ &= N \ln N - N + 1 \end{aligned}$$

Wegen $N \gg 1$ dürfen wir schließlich schreiben:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad [5.6a]$$

oder in anderer Form:

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad [5.6b]$$

Herleitung [5.6a] \rightarrow [5.6b]:

Aus [5.6a] folgt:

$$N! \approx e^{(N \ln N - N)}$$

$$N! \approx \frac{e^{\ln N^N}}{e^N}$$

$$N! \approx \frac{N^N}{e^N} \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

Diese Näherungsgleichung liefert noch sehr ungenaue Ergebnisse*. Genauere Ergebnisse erhält man mit

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad [5.7a]$$

oder noch besser mit

$$N! = \sqrt{2\pi N} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \dots\right) \quad [5.7b]$$

5. LUDWIG BOLTZMANN

Während der letzten Jahre des 19. Jahrhunderts wurde auf dem Feld der wissenschaftlichen Theorie eine große Schlacht ausgetragen; auf der einen Seite stand die Schar derer, die Atome für reale Elementarteilchen, auf der anderen Seite die jener, die sie nur für nützliche Denkmodelle bei mathematischen Diskussionen über eine Welt hielten, die vollständig auf Energieumformungen beruht. Der Anführer der Streitkräfte, die für den Atomismus stritten, war LUDWIG BOLTZMANN von der Universität Wien. Sein Name ist als Mitbegründer der kinetischen Gastheorie mit dem von MAXWELL und, bei der Entwicklung der statistischen Mechanik, mit dem von GIBBS eng verbunden.

Im Jahre 1895 wurde eine Konferenz nach Lübeck einberufen, auf der die wider-

* Es ist $69! = 1,7 \cdot 10^{98}$. Mit [5.6b] erhält man $8,2 \cdot 10^{96}$.

streitenden Weltbilder erörtert werden sollten. Den Bericht zugunsten der Energetik machte HELM aus Dresden. Hinter ihm stand WILHELM OSTWALD, und hinter beiden stand das machtvolle positivistische philosophische System des abwesenden ERNST MACH. Der führende Gegner der Energetik war Boltzmann; ihm sekundierte FELIX KLEIN. ARNOLD SOMMERFELD berichtete, daß der Kampf zwischen Boltzmann und Ostwald *dem Kampf des Stiers mit dem geschmeidigen Matador glich. Aber diesmal besiegte der Stier den Matador, trotz all seiner Finessen. Die Argumente von Boltzmann drangen durch. Alle jungen Mathematiker standen auf seiner Seite.*

Boltzmann war plötzlichen Gemütsänderungen unterworfen, was er der Tatsache zuschrieb, daß er während der letzten Stunden eines vergnügten Karnevalsballs vor Anbruch des Aschermittwochs geboren wurde. Andere vermuteten, daß seine Depressionen aus der Sorge um die Atomtheorie herrührten. Die Feinde des traditionellen Atomismus, unter der Führung von Mach, nannten Boltzmann die letzte Säule jenes kühnen Gedankengebäudes. Boltzmann selbst spürte jedes Zittern dieses »schwankenden Gebäudes«, für das es damals angesehen wurde. In einem verstärkten Anfall von Niedergeschlagenheit ertränkte er sich während eines Sommerausflugs im Jahre 1906 bei Duino nahe Triest.

Aus unserer gegenwärtigen Sicht der Dinge erscheinen die Angriffe von Mach und Ostwald auf den Atomismus nur als kleinere Rückschläge bei einem Vormarsch der grundlegenden Theorie auf breiter Linie. Diese Theorie erzielte ihre größten Erfolge in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts, die Atombombe war ihre makabre Krönung. Es mag allerdings unangemessen romantisch erscheinen, Boltzmann einen Märtyrer der Atomtheorie zu nennen, wie es einige getan haben. Sein Denkmal ist eine weiße Marmorbüste von AMBROSI, unter der eine kurze Formel eingraviert ist:

$$S = k \ln W$$

[5.8]

6. Definitionen für den Zustand eines Systems

In der nun folgenden Erörterung der statistischen Mechanik wird oft vom *Zustand* oder von den *Zuständen* eines Systems die Rede sein. Thermodynamisch ist der Zustand eines Systems durch die numerischen Werte einer Anzahl von Eigenschaften bestimmt; diese Eigenschaften haben wir *Zustandsfunktionen* genannt. Auch in der statistischen Mechanik definieren wir den Zustand eines Systems dadurch, daß wir die Werte für bestimmte Größen angeben. Da wir uns aber nun mit den einzelnen Molekeln befassen, die insgesamt das System bilden, müssen wir wesentlich mehr Werte angeben. Es kommt noch hinzu, daß die Kennzeichnung eines Zustandes verschieden ist, je nachdem, ob wir die klassische Mechanik oder die Quantenmechanik zur Beschreibung des Systems verwenden. In der klassischen Mechanik ist der Zustand eines Systems aus einzelnen Teilchen be-

stimmt, wenn wir für jedes Teilchen 3 Raumkoordinaten und 3 Geschwindigkeitskomponenten (oder Impulskomponenten) für jeden gewählten Zeitpunkt angeben. Für ein System aus N Atomen müssen daher die Werte von $6N$ Variablen bekannt sein. Wenn die Atome Bestandteile von Molekeln sind, ändert sich die Zahl der festzulegenden Koordinaten und Geschwindigkeiten nicht, obwohl wir sie, wie beschrieben, in innere Freiheitsgrade und Translationen der Massenschwerpunkte aufteilen können. Die Koordinaten können gewöhnliche kartesische Koordinaten x, y, z oder auch sphärische Polarkoordinaten r, θ, φ sein. Kurzum, wir können ein Triplet verallgemeinerter Koordinaten q_1, q_2, q_3 benützen. Ähnlich können die Geschwindigkeiten als Komponenten $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ oder als verallgemeinertes Triplet $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3$ betrachtet werden.

Die klassische Definition des Zustandes eines Systems setzt voraus, daß wir auf irgendeine Weise die Bahn der einzelnen Molekel im Auge behalten können. Die klassische Mechanik fordert nicht, daß die Molekeln selbst irgendwie unterscheidbar wären, sondern nur, daß ein scharfsichtiger Beobachter existiere, der im Prinzip* eine gegebene Molekel bei ihren verschiedenen Zusammenstößen und auf ihren Bahnen verfolgen könnte. Nach der klassischen Vorstellung lassen sich die resultierenden Orts- und Impulskoordinaten zweier Molekeln A und B nach einem Zusammenstoß stets dann berechnen, wenn deren Werte vor dem Zusammenstoß bekannt sind.

Die quantenmechanische Beschreibung eines Systems unterscheidet sich beträchtlich von der klassisch-mechanischen Beschreibung. Eine eingehende Diskussion quantenmechanischer Betrachtungen bringt uns erst das 14. Kapitel; es ist daher angebracht, hier schon einige Bemerkungen über quantenmechanische Beschreibungen vorwegzunehmen. Die Quantenmechanik spezifiziert den Zustand eines Systems durch die Angabe eines Werts für eine Funktion Ψ . Für ein einzelnes Teilchen ist Ψ eine Funktion der Koordinaten q_1, q_2, q_3 und der Zeit t ; wir formulieren diese Funktion durch $\Psi(q_1, q_2, q_3, t)$. Wir können den zeitabhängigen Teil der Funktion abtrennen und erhalten dabei:

$$\Psi = \psi(q_1, q_2, q_3)\varrho(t)$$

Hierin spezifiziert $\psi(q_1, q_2, q_3)$ einen *stationären Zustand* des Systems. In diesem Kapitel werden wir uns nur mit solchen stationären Zuständen befassen. Man beachte, daß die Funktion, die den stationären Zustand (q_1, q_2, q_3) definiert, nicht von den Geschwindigkeiten oder Impulsen abhängt. Es läßt sich jedoch eine andere Zustandsfunktion $\Phi(p_1, p_2, p_3)$ ableiten, bei der die Impulse anstatt der Koordinaten die unabhängigen Variablen sind**. Sowohl ψ als auch Φ genügen zur

* Hier wird der Zyniker bemerken, daß etwas, von dem gesagt wird, es sei »im Prinzip« möglich, in der Praxis unmöglich ist. Es muß eingestanden werden, daß eine Vorrichtung, die gleichzeitig einige 10^{12} Teilchen verfolgen könnte, ein Weltwunder wäre.

** Die Funktion Φ ergibt sich durch eine Fouriertransformation aus ψ :

$$\Phi(p_1, p_2, p_3) = h^{-3/2} \iiint \psi(q_1, q_2, q_3) e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + p_2 q_2 + p_3 q_3)} dq_1 dq_2 dq_3$$

Definition des Zustands, und man kann aus beiden alle möglichen Informationen über Koordinaten und Impulse gewinnen.

Die Funktion ψ ist eine Wahrscheinlichkeitsamplitude. Sie sagt uns also nicht genau, welches die Koordinaten oder die Impulse für einen gegebenen Zustand sind; sie gestattet nur die Berechnung der Wahrscheinlichkeit, mit der eine Koordinate in einem bestimmten Bereich zwischen q_1 und $q_1 + dq_1$ oder eine Impulskomponente in einem Bereich zwischen p_1 und $p_1 + dp_1$ liegt. Im allgemeinen ist ψ eine komplexe Größe mit einem reellen und einem imaginären Anteil:

$$\psi = \alpha + \beta i$$

Die Wahrscheinlichkeit selbst ist dann gegeben durch das Produkt von ψ mit der dazu konjugiert komplexen Funktion $\psi^* = \alpha - \beta i$. Das Produkt

$$\psi\psi^* dq_1$$

liefert uns also die Wahrscheinlichkeit für einen Zustand, für den eine Koordinate zwischen q_1 und $q_1 + dq_1$ liegt. Man beachte, daß $\psi\psi^*$ immer reell ist. Man könnte nun meinen, daß die quantenmechanische Definition eines Zustands ökonomischer ist als die klassische, da nur Ort *oder* Impuls, nicht aber beide Größen angegeben werden müssen. Da wir jedoch sowohl einen realen als auch einen Imaginärteil der ψ -Funktion spezifizieren müssen, brauchen wir in Wirklichkeit genauso viele Größen wie bei der klassischen Definition. Es sei jedoch hervorgehoben, daß die Funktion $\psi(q_1, q_2, q_3)$ bei der Quantenmechanik den Zustand des Teilchens spezifiziert; die Wahrscheinlichkeit, Koordinaten oder Impulse in einem bestimmten Bereich zu finden, wird also aus der Funktion ψ berechnet. Im klassischen Fall hingegen sind die Werte für $q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3$ genau festgelegt und werden so ausgewählt, daß damit der Zustand beschrieben ist. Weiterhin können bei der quantenmechanischen Behandlung Ort (Koordinaten) und Impuls der Teilchen nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit fixiert werden; die Teilchen sind der berühmten HEISENBERGSchen Unschärferelation unterworfen:

$$\Delta q_1 \Delta p_1 \geq h/4\pi$$

Hierin bedeuten Δq_1 und Δp_1 die Unbestimmtheiten von q_1 und p_1 . Diese Gleichung sagt aus, daß die genaue Festlegung einer Koordinate q_1 ($\Delta q_1 \rightarrow 0$) mit einem vollständigen Informationsverlust über den zugehörigen Impuls p_1 ($\Delta p_1 \rightarrow \infty$) erkaufte wird, und umgekehrt.

Wegen dieser Unsicherheit in der gleichzeitigen Bestimmung von Ort und Impuls eines Teilchens ist es *prinzipiell* unmöglich, das Schicksal einzelner Molekeln quantenmechanisch zu beschreiben. In einigen Fällen ist der Unschärfbereich so groß, daß man z. B. nach einem Zusammenstoß zwischen zwei gleichen Molekeln A und A' nicht mehr sagen kann, welche Molekel zuvor A und welche A' war.

Für ein System aus zwei oder mehr gleichartigen Teilchen wird der quantenmechanische Zustand immer noch durch eine Funktion ψ beschrieben. So würde ψ

z. B. für zwei Teilchen eine Funktion der sechs Koordinaten sein:

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

Stationäre Zustände sind durch genaue Werte für ihre Energien charakterisiert, so daß also ein Zustand ψ_j eine definierte Energie E_j hat. Manchmal können mehrere Zustände ψ denselben Wert für die Energie E haben. In einem solchen Fall sagen wir, daß das Energieniveau g -fach *entartet* ist, entsprechend der Zahl der ψ -Funktionen mit derselben Energie. Bei der nachfolgenden Erörterung und Aufzählung von Zuständen wird es oft von Nutzen sein, sich einen Satz definierter gequantelter Energieniveaus vorzustellen, von denen jedes durch eine Energie E_j und einen Entartungsgrad g_j bestimmt ist.

7. Gesamtheiten

In der ursprünglichen Formulierung der statistischen Mechanik durch BOLTZMANN wurde die Zahl der *Mikrozustände* (S. 197) eines Systems durch die direkte Betrachtung der Molekeln im System und deren *Verteilung* über erlaubte Energieniveaus oder Energiebereiche bestimmt. Jeder besonderen Art, den N Molekeln des Systems die erlaubten molekularen Energiezustände zuzuordnen, entspricht ein makroskopisch unterscheidbarer Zustand (*Makrozustand*) des Systems.

J. WILLARD GIBBS (1900) führte die Idee einer *Gesamtheit* (*Ensemble*) von Systemen ein. Dieses Konzept führt zu gewissen Vorteilen bei der Berechnung der Durchschnittseigenschaften von Systemen. Es vermeidet vor allem die unlösbare Aufgabe der Bildung von *Zeitmittelwerten* für Systeme in molarer Größenordnung (L Molekeln). Eine Gesamtheit ist ein *Denkmodell*, um das statistisch-mechanische Problem mathematisch behandeln zu können. Sie besteht aus einer großen Zahl von Abbildungen des zur Diskussion stehenden Systems, von welchen jede denselben thermodynamischen Einschränkungen unterliegt wie das ursprüngliche System.

In der klassischen Mechanik würde der Zustand eines Systems, das durch die Angabe der Koordinaten q_i und des Impulses p_i jeder Molekel im System bestimmt ist, durch einen Punkt im Phasenraum dargestellt. Die Gesamtheit hingegen wird durch eine Menge von Punkten im Phasenraum dargestellt, entsprechend allen möglichen Verteilungen (hier natürlich nicht im Sinne von Makrozuständen) der Koordinaten und Impulse über die Molekeln des Systems.

Ist das ursprüngliche System eine isolierte Gasmasse, dann sind Anzahl N der Molekeln und Volumen V scharf fixierte Größen; auch die Energie der Teilchen hat eine extrem schmale Verteilung. Wir können nun eine Gesamtheit von \mathcal{N} solcher Systeme konstruieren, wobei jedes Einzelsystem dieselben Werte von N , V und E besitzt. Abb. 5.2 zeigt schematisch eine solche *mikrokanonische Gesamtheit*.

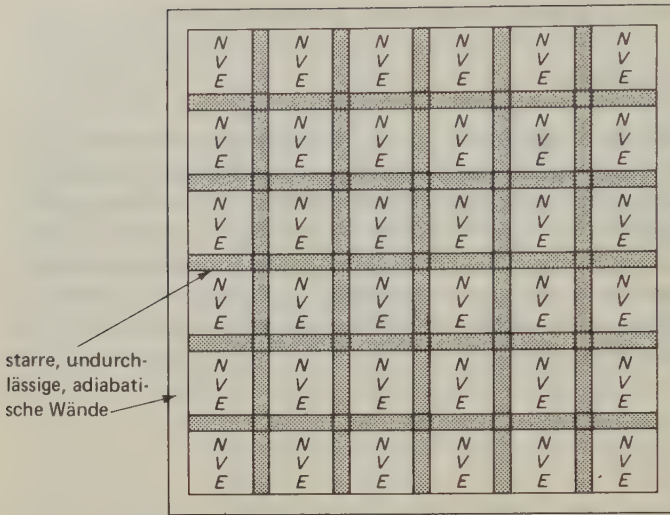


Abb. 5.2 Schematische Darstellung einer mikrokanonischen Gesamtheit von \mathcal{N} Systemen, jedes mit gleichen Werten für N , V und E .

Wir brauchen zwei grundlegende Postulate, um das Konzept einer Gesamtheit mit der praktischen Berechnung von Durchschnittseigenschaften in Beziehung zu setzen:

I. Postulat.

Der Durchschnittswert irgendeiner mechanischen Variablen M über einen längeren Zeitraum im wirklichen System ist gleich dem Durchschnittswert der Gesamtheit für M , vorausgesetzt, daß die Systeme der Gesamtheit den thermodynamischen Zustand und die Umgebung des tatsächlichen Systems zuverlässig wiedergeben. Strenggenommen gilt dies nur für den Grenzfall $\mathcal{N} \rightarrow \infty$.

II. Postulat.

In einer Gesamtheit, die ein isoliertes thermodynamisches System darstellt (mikrokanonische Gesamtheit), verteilen sich die Elemente der Gesamtheit mit gleicher Wahrscheinlichkeit über die möglichen *Quantenzustände*, die mit den festgelegten Werten von N , V und E zu vereinbaren sind. Dies nennt man das *Prinzip der gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeiten*.

Wir können eine beliebige Anzahl von Elementen der Gesamtheit zur Darstellung jedes Zustands unseres Systems heranziehen (solange es dieselbe Zahl für jeden Zustand ist). Wenn wir die Gesamtheit mit der kleinstmöglichen Zahl \mathcal{N} von Systemen konstruieren, dann enthalten diese Systeme je *eines* für jeden Zustand des ursprünglichen Systems, welches die Grundlage für die Gesamtheit darstellt. Die Möglichkeit, $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ gehen zu lassen, ist ein wichtiger Vorzug der Methode,

mit Gesamtheiten zu rechnen. Dies bedeutet nämlich, daß wir die STIRLING-Näherung für $N!$ bei dieser Methode unbedenklich anwenden können.

Bei einer späteren Behandlung der Quantenmechanik in diesem Buch werden wir sehen, daß für ein System definierten Volumens die erlaubten Energiezustände nur diskrete gequantelte Werte haben können. Dann sind die unterscheidbaren Zustände für uns jetzt die erlaubten, diskreten Energiezustände der Quantentheorie. In der klassischen Mechanik läßt sich der Phasenraum in Volumenelemente $\delta\tau$ aufteilen; ein mikroskopischer Zustand ist dann durch die Angabe des Elements (der Zelle) im Phasenraum definiert, in welchem sich das System befindet.

Das Postulat der gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeit ist für die statistische Mechanik fundamental. Durch dieses Postulat sind wir in der Lage, den Übergang zwischen Mechanik und Thermodynamik zu vollziehen; es entspricht der vorausgegangenen Deutung der Wahrscheinlichkeit, durch die es uns erst möglich wurde, die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Karte aus einem Stapel von 32 Spielkarten herauszuziehen, als $1 : 32$ anzugeben.

Eine zweite, ebenfalls von GIBBS eingeführte Art von Gesamtheit ist die in Abb.5.3 schematisch gezeigte *kanonische Gesamtheit*. Diese besteht wiederum aus einer großen Zahl von Systemen, jedoch mit dem Unterschied, daß nun jedes dieselben Werte für N , V und T hat. Die einzelnen Systeme sind diesmal durch diathermische Wände getrennt, die Energie, nicht aber Materieteilchen durchlassen. Im Gleichgewicht wird daher jedes Element der kanonischen Gesamtheit dieselbe Temperatur T , aber nicht notwendigerweise dieselbe Energie E besitzen. Dieser Wert wird um einen Durchschnittswert \bar{E} der Gesamtheit schwanken. \bar{E} bestimmt daher die Temperatur T der Gesamtheit.

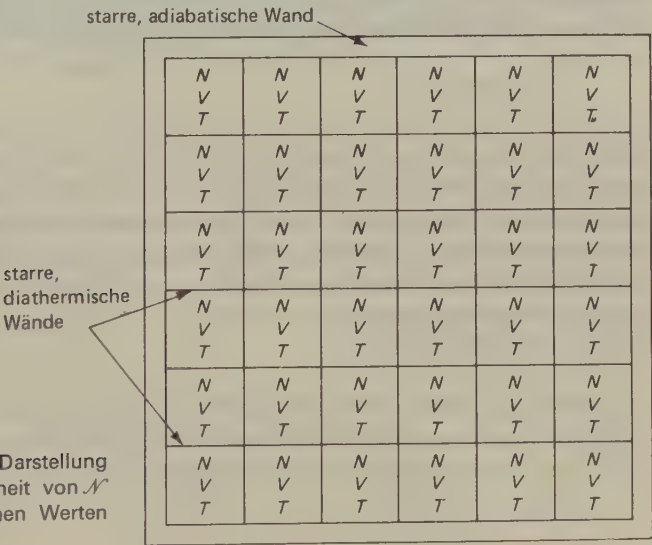


Abb. 5.3 Schematische Darstellung einer kanonischen Gesamtheit von N Systemen, jedes mit gleichen Werten für N , V und T .

Die mikrokanonische Gesamtheit ist schwerfällig im Gebrauch. Für andere Systeme als das des idealen Gases wird die für praktische Rechnungen bequemere kanonische Gesamtheit verwendet. Deren Ergebnisse sind mit denen der mikrokanonischen Gesamtheit äquivalent. Es kann nämlich gezeigt werden, daß die überwiegende Mehrheit der Systeme der kanonischen Gesamtheit die gleiche Energie hat. Diese Energie ist gleich der inneren Energie eines Systems bei der gegebenen Temperatur T .

Man darf also sagen, daß es vom physikalischen Standpunkt aus gleichgültig ist, ob man die Energie eines Systems vorgibt oder seine Temperatur, denn die eine Größe wird durch die andere festgelegt, und in beiden Fällen resultiert das gleiche thermodynamische Verhalten.

8. LAGRANGE-Multiplikatoren

Wir müssen an dieser Stelle ein mathematisches Verfahren einführen, das für die nachfolgende Abhandlung erforderlich ist. Die Extremwerte (Maximum oder Minimum) einer Funktion $f(x_1, x_2 \dots x_n)$ mit den unabhängigen Variablen $x_1 \dots x_n$ lassen sich durch die bekannte Bedingung erfüllen, daß ein Extremwert erreicht ist, wenn die erste Ableitung der Funktion gleich null wird. Es ist also:

$$\delta f = \sum_{j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_j} \delta x_j = 0 \quad [5.9]$$

Hierin bedeuten δx_j die virtuellen Verrückungen der Werte für x . Wären die δx_j unabhängig, dann könnten sie jeden beliebigen Wert annehmen, so daß [5.9] erfüllt wäre, wenn sämtliche Koeffizienten der x_j verschwinden würden:

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} = 0 \text{ für alle } j$$

Wenn wir nun der Funktion $f(x_1, x_2 \dots x_n)$ die Beschränkung auferlegen, daß nicht mehr alle Werte x_j unabhängig variiert werden können, dann können die Verrückungen δx_j nicht mehr jeden Wert annehmen. Wir können also auch nicht mehr die Forderung aufstellen, daß alle Ableitungen $\partial f / \partial x_j = 0$ werden. Es ist demnach nicht mehr möglich, die Bedingung [5.9] anzuwenden, um die Extremwerte der Funktion zu finden.

Die Nebenbedingung laute:

$$g(x_1, x_2 \dots x_n) = 0$$

oder

$$\delta g = 0 = \sum_{j=1}^n \frac{\partial g}{\partial x_j} \delta x_j \quad [5.10]$$

Hierin können nicht mehr alle x_j unabhängig variiert werden; wenn wir nämlich $n - 1$ von ihnen kennen, dann können wir die n -te Variable aus [5.10] berechnen.

Die LAGRANGE-Methode ermöglicht es nun, auch die Extremwerte einer Funktion $f(x_1, x_2 \dots x_n)$ zu berechnen, die einer oder mehreren zusätzlichen Beschränkungen für die Variablen $x_1 \dots x_n$ unterworfen ist. Dies geschieht durch die Multiplikation von [5.10] mit einem unbestimmten Parameter λ (LAGRANGE-Multiplikator) und die Addition dieses Produkts zu [5.9]:

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \delta x_j = 0 \quad [5.11]$$

Wegen [5.10] sind die δx_j nicht unabhängig variierbar; wir können aber [5.11] als eine Gleichung betrachten, bei der sich ein δx_j als Summe der anderen $n - 1$ Größen ergibt. Wir wollen nun ein bestimmtes δx_n herausgreifen und es als die abhängige Größe bezeichnen. Bisher hatten wir dem Wert von λ keinerlei Beschränkungen auferlegt; nun fordern wir aber, daß

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_n} = 0 \quad [5.12]$$

oder

$$\lambda = - \frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \frac{\partial x_n}{\partial g} \text{ sei.}$$

Durch diesen Trick erreichen wir, daß der Term in der Summe [5.11], der das δx_n enthält, verschwindet. Die übrigen Summenausdrücke enthalten dann nur noch unabhängige Variationen δx_j . Dasselbe Argument, das schon bei der Behandlung von [5.9] angewandt wurde, fordert nun das Verschwinden der Koeffizienten der $n - 1$ unabhängigen Verrückungen δx_j :

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_j} = 0 \quad (\text{für alle } j \text{ außer } n) \quad [5.13]$$

Wenn wir nun [5.13] mit der Bestimmungsgleichung [5.12] für λ kombinieren, erhalten wir:

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_j} = 0 \quad (\text{für alle } j) \quad [5.14]$$

Sollte es mehrere einschränkende Bedingungen geben, dann läßt sich die LAGRANGE-Methode durch Einführung weiterer unbestimmter Multiplikatoren $\lambda_1, \lambda_2 \dots$ für jede solche Nebenbedingung erweitern.

9. Das BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz

Wir kommen nun zu einem der wichtigsten Probleme, die BOLTZMANN untersuchte: die Verteilung einer großen Zahl von Teilchen über die verschiedenen möglichen Energiezustände. Das bereits erörterte MAXWELLSche Verteilungsgesetz, das sich mit den kinetischen Energien befaßt, ist ein Spezialfall dieser Problematik. Boltzmann beschäftigte sich mit dem allgemeineren Problem der Verteilung von Teilchen über eine Zahl von Energiezuständen beliebiger Art. Im Kontext der Quantenmechanik (die später kam) sind diese Energiezustände die diskreten, gequantelten, stationären Zustände der Teilchen.

Wir betrachten ein System, das aus N unabhängigen einzelnen Teilchen (Atomen, Molekeln oder irgendwelchen anderen elementaren Einheiten) besteht. Um ein Gleichgewicht aufrechterhalten zu können, muß eine, wenn auch geringe, Wechselwirkung zwischen den Teilchen bestehen. Unser System bestehe aus 1 dm^3 eines Gases, das die Anforderungen für ein perfektes Gas erfüllt; insbesondere sei die potentielle Energie der Gasmolekeln im Vergleich zu ihrer kinetischen Energie vernachlässigbar klein. Die Wechselwirkungen zur Herstellung und Aufrechterhaltung der Gleichgewichtsbedingungen bestehen in Zusammenstößen der Gasmolekeln untereinander oder mit den Gefäßwänden. Unabhängig hiervon, also *ohne Bezug auf die Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekeln*, können wir den Energiezustand jeder einzelnen Molekel zu jeder Zeit angeben. In diesem Sinne können wir die Molekeln immer noch als *unabhängige Teilchen* ansehen.

Dieses Problem wurde durch Boltzmann ohne die Verwendung des Konzeptes der Gesamtheit behandelt. In unserem Beispiel kann jedoch die vorgegebene Gasmenge als eine kanonische Gesamtheit betrachtet werden. Die Elemente der Gesamtheit sind die einzelnen Molekeln, die in schwacher Wechselwirkung miteinander stehen. Man muß sich vorstellen, daß sich jede Molekel in einem Wärmebad befinde, welches aus den übrigen $n - 1$ Molekeln besteht; der Wert für T ist also für jede Molekel gegeben.

Die Energie einer Molekel kann zwar in weiten Bereichen schwanken. Da sich die Molekel aber im Gleichgewicht mit dem Wärmebad befindet, ist der Wert für T bestimmt. T ist ein Maß für die Durchschnittsenergie aller Molekeln.

Das Volumen V (das gesamte Gasvolumen) und die Zahl der Teilchen (eines je Element der Gesamtheit) sind konstant. Jede Molekel hat dieselbe Zahl erlaubter Energiezustände $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots \varepsilon_n$. Wir können die Besetzungszahlen N_j als die Zahl der Molekeln definieren, die man in jedem der erlaubten Zustände vorfindet. Diese Energiezustände können entweder die durch die Quantentheorie gegebenen, diskreten Energieniveaus oder die durch einen schmalen Energiebereich (zwischen ε_j und $\varepsilon_j + d\varepsilon_j$) für jedes Teilchen gegebenen Zellen im Phasenraum sein.

Da die Werte für N , V und E für unsere Gasmenge vorgegeben sind, ist dieses Liter Gas *ein Element einer mikrokanonischen Gesamtheit*. Wir können nun die zwei grundsätzlichen Postulate auf eine mikrokanonische Gesamtheit anwenden, die aus $\mathcal{N} \text{ dm}^3$ eines perfekten Gases besteht. Damit können wir den Durch-

schnittswert der Gesamtheit für irgendeine Eigenschaft des einen dm^3 von Gasmolekeln berechnen und diesen Wert mit dem zeitlichen Mittelwert der Eigenschaft gleichsetzen. Bei dieser Mittelwertbildung schreiben wir jedem Mitglied der Gesamtheit gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeiten zu. Das Boltzmann-Problem besteht in der Berechnung des Mittelwerts der Gesamtheit für die Besetzungszahl N_j der unabhängigen Teilchen (Molekeln) in einem Zustand mit der Teilchenenergie ε_j , wobei die Bedingung gilt, daß die Gesamtenergie und die Zahl der Teilchen konstant sein sollen:

$$\sum N_j \varepsilon_j = E \quad [5.15]$$

$$\sum N_j = N \quad [5.16]$$

Für das Weitere sind folgende Überlegungen von Bedeutung:

1. Der Austausch von Teilchen *innerhalb* eines Niveaus ε_j ergibt *keinen* neuen Mikrozustand und damit natürlich auch keinen weiteren Makrozustand. (Permutationen dieser Art, die ja im Grunde auch verschiedene Mikrozustände erzeugen, lassen sich nicht unterscheiden, da alle betrachteten Teilchen gleich beschaffen sind.)
2. Der wechselseitige Austausch von Teilchen zwischen verschiedenen Energieniveaus ergibt einen neuen Mikrozustand, jedoch denselben Makrozustand (Verteilung).
3. Der *alleinige* Wechsel eines Teilchens von einem Niveau zum anderen führt zu einem neuen Mikrozustand und einem anderen Makrozustand.
4. Die Zahl W_n der Möglichkeiten, durch verschiedene (makroskopisch nicht unterscheidbare) Mikrozustände einen bestimmten Makrozustand zu realisieren, entspricht der Wahrscheinlichkeit für diesen Makrozustand. (Es ist zu beachten, daß diese *thermodynamische Wahrscheinlichkeit* als ganze Zahl nicht auf 1 normiert ist.) Diese 4. Annahme ist nur gerechtfertigt, wenn man mit Boltzmann alle Mikrozustände als a priori gleich wahrscheinlich betrachtet.

Die Frage nach der gesuchten Zahl W_n läßt sich nun in folgender Weise formulieren:

Es seien N Teilchen so auf die zur Verfügung stehenden Energieniveaus verteilt, daß N_1 Teilchen auf dem Niveau ε_1 , N_2 auf ε_2 oder allgemein N_j auf ε_j sitzen. Wie groß ist dann die mögliche Zahl der Permutationen unter der Voraussetzung, daß Permutationen innerhalb eines Niveaus nicht mitgezählt werden dürfen (s. 1)?

Die Besetzung eines Niveaus durch alle N Teilchen stellt einen Grenzfall dar; hier ist $W_n = 1$. Dies bedeutet, daß der entsprechende Makrozustand sehr unwahrscheinlich ist, da er durch nur *einen* Mikrozustand realisiert wird. Wären hingegen alle N Teilchen verschieden geartet in dem Sinne, daß sie unterschiedliche Energieniveaus besetzten, dann wäre W_n offenbar gleich $N!$.

Sind nun allgemein N_j Teilchen dem Niveau ε_j zugeordnet entsprechend einer Verteilung n , so haben diese unter sich keine unterscheidbaren Merkmale mehr.

Es fallen dann je $N_j!$ Permutationen in eine zusammen. Wir erhalten also generell:

$$W_n = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_j! \dots} = \frac{N!}{\prod_j N_j!} \quad [5.17]$$

Der Index n gibt an, daß dies nur *eine* aus einer großen Zahl möglicher Verteilungen ist. Die Gesamtzahl der verschiedenen n entspricht der Zahl der möglichen Verteilungen, also der verschiedenen makroskopisch unterscheidbaren Zustände. Durch Aufsummieren der Werte von W_n über alle möglichen Verteilungen erhalten wir dann die Gesamtzahl der Möglichkeiten, alle diese Zustände durch Permutationen der Teilchen zu realisieren:

$$W = \sum W_n = \sum_{\substack{\text{(über alle} \\ \text{Verteilungen)}}} \frac{N!}{\prod_j N_j!} \quad [5.18]$$

Als Beispiel für eine Anwendung dieser Gleichung wollen wir zwei verschiedene Verteilungen von vier Teilchen a, b, c und d auf vier Energiezustände $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ und ε_4 betrachten (Tab. 5.1).

Man beachte, daß der Austausch von Teilchen innerhalb des Niveaus ε_1 ohne Bedeutung ist. Hingegen führt der Übergang von Teilchen *zwischen* den Niveaus $\varepsilon_1, \varepsilon_3$ und ε_4 zu neuen Verteilungen. Der wechselseitige Austausch von Teilchen zwischen verschiedenen Energieniveaus führt zu weiteren Mikrozuständen, die jedoch dieselbe Verteilung realisieren.

Verteilung ($\hat{=}$ Makrozustand) (1)				Verteilung ($\hat{=}$ Makrozustand) (2)			
$N_1 = 2, \quad N_2 = 0, \quad N_3 = 1, \quad N_4 = 1$				$N_1 = 3, \quad N_2 = 0, \quad N_3 = 1, \quad N_4 = 0$			
Mikrozustände, die (1) realisieren				Mikrozustände, die (2) realisieren			
ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4
ab	—	c	d	abc	—	d	—
ab	—	d	c	abd	—	c	—
ac	—	b	d	acd	—	b	—
ac	—	d	b	bcd	—	a	—
ad	—	b	c				
ad	—	c	b				
bc	—	a	d				
bc	—	d	a				
bd	—	a	c				
bd	—	c	a				
cd	—	a	b				
cd	—	b	a				
$W_{(1)} = \frac{4!}{2! 0! 1! 1!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1} = 12$				$W_{(2)} = \frac{4!}{3! 0! 1! 0!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1} = 4$			

Tab. 5.1 Zwei mögliche Verteilungen von vier Molekeln a, b, c, d auf vier Energiezustände (Anwendung von [5.18]).

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, das mathematische Problem der Berechnung des Durchschnittswertes der Gesamtheit für N_j zu lösen. Für eine Gesamtheit aus einer großen Zahl von Teilchen können die *Mittelwerte* eines Satzes von N_j im *Gleichgewicht* den *wahrscheinlichsten Werten* für die Besetzungszahlen N_j des Systems gleichgesetzt werden. Der wahrscheinlichste Satz von Werten für die Besetzungszahlen N_j , d. h. die wahrscheinlichste Verteilung, wird die sein, die durch die größte Zahl verschiedener Mikrozustände erzeugt wird. Unser Ziel besteht also darin, die Werte von $N_1, N_2, N_3 \dots$ zu finden, welche den größten Wert von W_n ergeben. Wir gehen also so vor, daß wir W_n für einen Satz von Besetzungszahlen N_j aufschreiben und dann den Maximalwert von W_n suchen, indem wir alle durch die Nebenbedingungen [5.15] und [5.16] erlaubten Variationen der N_j durchführen.

Man beachte, daß W_n nur *ein* Term in der Summe [5.18] für W ist. Wir maximieren W_n so, daß es dem größten Term in dieser Summe, also der wahrscheinlichsten Verteilung entspricht.

Um hernach die STIRLING-Formel anwenden zu können, logarithmieren wir beide Seiten von [5.17]; hierdurch wird das Produkt auf eine Summe zurückgeführt:

$$\ln W_n = \ln N! - \sum_j \ln N_j! \quad [5.19]$$

Die Bedingung für das Auftreten eines Maximums in W_n ist, daß die Ableitung von W_n und damit auch die von $\ln W_n$ null wird.

Diese Bedingung gilt für beide Extremwerte, also sowohl für ein Maximum als auch für ein Minimum. Durch die Minimalwertbildung von [5.18] würden wir alle Teilchen auf *ein* Niveau setzen; diese Lösung ist jedoch uninteressant. Die Maxima von $\ln x$ und von x liegen beim gleichen Wert von x , da $\ln x$ eine monotone Funktion von x ist.

Da $\ln N!$ eine Konstante ist, gilt:

$$\delta \ln W_n = 0 = \sum \delta \ln N_j! \quad [5.20]$$

Auf diese Beziehung wenden wir nun die Stirling-Formel [5.6] an:

$$\delta \sum N_j \ln N_j - \delta \sum N_j = 0$$

und damit

$$\sum \ln N_j \delta N_j = 0 \quad [5.21]$$

Es ist

$$\begin{aligned} & \delta \sum N_j \ln N_j - \delta \sum N_j \\ &= \sum \ln N_j \delta N_j + \sum N_j \delta \ln N_j - \delta \sum N_j \\ &= \sum \ln N_j \delta N_j + \sum N_j \frac{\delta N_j}{N_j} - \delta \sum N_j \\ &= \sum \ln N_j \delta N_j + \sum \delta N_j - \delta \sum N_j \\ &= \sum \ln N_j \delta N_j \end{aligned}$$

Da N und E Konstanten sind, können die einschränkenden Bedingungen [5.15] und [5.16] folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned}\delta N &= \sum \delta N_j = 0 \\ \delta E &= \sum \varepsilon_j \delta N_j = 0\end{aligned}$$

Diese beiden Gleichungen werden nun mit zwei beliebigen LAGRANGE-Konstanten α und β multipliziert und zu [5.21] addiert:

$$\sum \alpha \delta N_j + \sum \beta \varepsilon_j \delta N_j + \sum \ln N_j \delta N_j = 0 \quad [5.22]$$

Durch diese LAGRANGE-Operation wurden die einschränkenden Nebenbedingungen beseitigt; es können also beliebige Variationen δN_j durchgeführt werden. Zur Erfüllung von [5.22] muß jeder Term in der Summe verschwinden; als Ergebnis erhalten wir:

$$\ln N_j + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0$$

und damit

$$N_j = \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) \quad [5.23]$$

Die Konstante α können wir durch Anwendung der Bedingung $\sum N_j = N$ [5.16] erhalten:

$$e^{-\alpha} \sum e^{-\beta \varepsilon_j} = N$$

Damit wird aus [5.23]:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad [5.24]$$

Die Konstante β wird durch die Berechnung des Durchschnittswertes einer bestimmten Molekeleigenschaft in einem perfekten Gas bestimmt. Hierzu verwenden wir die Mittelwertgleichung [4.24] zusammen mit [5.24]. Die für uns relevante Eigenschaft ist die mittlere kinetische Energie, die auf einen Freiheitsgrad entfällt ($\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT$). Es ist:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_j N_j}{\sum N_j} = \frac{\sum \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad [5.25]$$

Verwendet man z. B. die Impulskomponente p_{x_j} , so erhält man

$$\varepsilon_j = \frac{1}{2m} p_{x_j}^2$$

Aus [5.25] ergibt sich daher:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_j \frac{p_{xj}^2}{2m} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_{xj}^2\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_{xj}^2\right)}$$

Wir summieren hierbei über alle Impulskomponenten der Gasmolekel. Bei klassischer Betrachtung lassen sich die Impulse kontinuierlich variieren, die Summen können daher durch Integrale ersetzt werden:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_x^2\right) dp_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_x^2\right) dp_x} \quad [5.26]$$

Nun ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}$$

Hiermit lassen sich die Integrale in [5.26] lösen:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2\beta}$$

Es ist außerdem $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT$; hiermit ergibt sich $\beta = 1/kT$. Wenn wir dies in [5.24] einsetzen, dann erhalten wir das berühmte BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_j/kT}} \quad [5.27]$$

Den Nenner dieser Gleichung,

$$Z = \sum e^{-\varepsilon_j/kT}, \quad [5.28]$$

nennt man die *Zustandssumme*, im Falle von Molekeln die *Zustandssumme für Molekeln*.

Das Boltzmannsche Verteilungsgesetz wird oft zur Berechnung des Verhältnisses der Teilchenzahlen in zwei verschiedenen, diskreten Energiezuständen verwendet. Wenn sich N_0 Teilchen im Energiezustand ε_0 und N_1 im Zustand ε_1 befinden, dann ergibt sich nach [5.27]:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{kT}} \quad [5.29]$$

N_0 und N_1 werden meist als die Populationen der Energieniveaus ε_0 und ε_1 bezeichnet. Es ist wichtig, die Bedeutung von [5.27] und [5.29] auseinanderzuhalten. Diese gibt ein Populationsverhältnis für zwei Energiezustände, jene vergleicht die Zahl der Teilchen in einem bestimmten Energiezustand mit der Gesamtzahl der Teilchen im System.

Tab. 5.2 zeigt ein Beispiel einer Boltzmann-Verteilung für einen Satz von Energieniveaus im jeweils gleichen Abstand kT .

Niveau	ε_j/kT	$e^{-\varepsilon_j/kT}$	N_j für $N = 1000$
0	0	1,000	633
1	1	0,368	233
2	2	0,135	85
3	3	0,050	32
4	4	0,018	11
5	5	0,007	4
6	6	0,002	1
7	7	0,0009	1
8	8	0,0003	0
9	9	0,0001	0
10	10	0,0000	0

$$z = \sum e^{-\varepsilon_j/kT} = 1,581$$

Tab. 5.2 Beispiel einer Boltzmann-Verteilung auf Grundzustand und zehn angeregte Zustände jeweils im Abstand kT (nach [5.27]).

Das Boltzmannsche Verteilungsgesetz in der einfachen Form [5.27] gilt nur für nichtentartete Niveaus. Nun gibt es aber zahlreiche Beispiele für die Besetzung eines Niveaus ε_j durch mehrere (g) Zustände. Ein solches Niveau nennt man *g-fach entartet*. Es besitzt ein *statistisches Gewicht* g_j , das gleich der Zahl der energiegleichen, überlagerten Niveaus ist. (Bei einer Aufhebung der Entartung spaltet das Niveau in mehrere energieverschiedene Niveaus auf.) In seiner allgemeinsten Form lautet das Boltzmannsche Verteilungsgesetz demnach:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \quad [5.30]$$

Die Durchschnittsenergie $\bar{\varepsilon}$ wird mit [5.25] gegeben durch

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum N_j \varepsilon_j}{\sum N_j} = \frac{\sum g_j \varepsilon_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \quad [5.31]$$

Die molekulare Zustandssumme kann nur dann zutreffen, wenn das interessierende System wirklich aus unabhängigen Elementen besteht, also z.B. ein perfektes Gas ist. Der Grund für diese Einschränkung ist, daß wir bei Abwesenheit eines Terms für die potentielle Energie die Zustände des Systems ausschließlich durch die quantenmechanischen Energiezustände oder die klassischen Orts- oder Impulskoordinaten der einzelnen Molekeln definieren und statistisch auswerten können. Sobald spezifische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen des Systems auftreten, müssen bei der Beschreibung des Zustandes des Systems auch Terme für die potentielle Energie in der Art $U(r_{ij})$ berücksichtigt werden; diese sind Funktionen der zwischenmolekularen Abstände.

10. Statistische Thermodynamik

Die statistische Behandlung *realer* Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper erfordert wegen der mehr oder minder starken zwischenmolekularen Kräfte in diesen Systemen ein noch allgemeineres Konzept als das im vorhergehenden Abschnitt verwendete.

Die Thermodynamik befaßt sich nicht mit einzelnen Teilchen, sondern mit Systemen, die aus einer sehr großen Zahl von Teilchen bestehen. Bei der Berechnung thermodynamischer Funktionen durch die statistische Mechanik erweist es sich als sehr bequem, die GIBBSsche *kanonische Gesamtheit* zu verwenden. Wir müssen uns vorstellen, daß solch eine Gesamtheit (Abb. 5.3) aus einer großen Zahl von \mathcal{N} Systemen besteht, von denen jedes 1 Mol (L Molekeln) der betrachteten Substanz enthält. Diese Systeme bezeichnen wir als Elemente der Gesamtheit; sie sind durch diathermische Wände voneinander getrennt, die eine Wärmeleitung, nicht aber einen Materiefluß zulassen. Jedes System besitzt dasselbe, konstante Volumen. Die Gesamtheit der Systeme ist ringsum von einer starren adiabatischen Wand umgeben, die es vollständig von der übrigen Welt isoliert. Eine Gesamtheit hat also eine konstante Energie E_t .

Man beachte, daß eine kanonische Gesamtheit selbst ein System mit festen Werten von N , V und $E (= E_t)$ und damit ein Element einer *mikrokanonischen Gesamtheit* ist (Abb. 5.2). Jeder mögliche Zustand der kanonischen Gesamtheit hat daher die gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeit, wie es das II. Postulat fordert (S. 208). Wir können daher Durchschnittseigenschaften der kanonischen Gesamtheit berechnen, indem wir jedem *Zustand der Gesamtheit* dasselbe Gewicht beimessen. Wir wollen einmal annehmen, daß unser ursprüngliches System aus einem Mol gasförmigem Sauerstoff besteht. Unsere mikrokanonische Gesamtheit besteht dann aus \mathcal{N} Molvolumina O_2 , von denen jedes dieselbe Temperatur T , aber eine eigene Energie E_j besitzt. (Diese Energie könnten wir als Lösung eines

quantenmechanischen Vielkörperproblems erhalten.) Wir können das Denkschema der kanonischen Gesamtheit für die Aufstellung statistisch-mechanischer Formeln für die Eigenschaften eines Mols O_2 benützen, ohne irgendwelche Annahmen über das Verhalten der Molekeln in jedem Element der Gesamtheit machen zu müssen. Ob wir die so erhaltenen Formeln auch numerisch auswerten können, ist ein anderes Problem. Wenn wir für alle Systeme in der Gesamtheit einen Mittelwert für eine bestimmte Eigenschaft berechnen können, dann bedeutet dieser Wert zugleich auch das durchschnittliche zeitliche Verhalten des realen thermodynamischen Systems. (Hier wollen wir uns noch einmal daran erinnern, daß wir von Systemen im Gleichgewicht sprechen; die berechneten Eigenschaften sind also die uns geläufigen molaren, thermodynamischen Gleichgewichtsgrößen.)

Die erlaubten Energiezustände irgendeines bestimmten Systems (Elements) in der Gesamtheit seien $E_1, E_2 \dots E_j$ usw. Da die Systeme alle die gleichen Werte für V , T und N haben, steht ihnen auch derselbe Satz erlaubter Werte E_j zur Verfügung. Diese Niveaus können sie jedoch verschieden besetzen; die Systeme können also verschiedene Verteilungen über die Niveaus E_j annehmen. Ist n_j die Zahl der Systeme der Gesamtheit in einem Zustand mit der Energie E_j , dann gilt für die Gesamtenergie:

$$E_t = \sum n_j E_j \quad [5.32]$$

Die Gesamtzahl der Systeme beträgt

$$\mathcal{N} = \sum n_j \quad [5.33]$$

Da jedes System in der Gesamtheit dasselbe Volumen V und dieselbe Anzahl an Molekeln N hat, beträgt das Volumen der Gesamtheit $\mathcal{N}V$ und die Gesamtzahl an Molekeln in der Gesamtheit $\mathcal{N}N$. Wenn wir in einem bestimmten Augenblick die Energiezustände E_j für jedes System in der Gesamtheit bestimmen könnten (Momentaufnahme), dann würden wir z.B. n_1 Systeme im Zustand E_1 , n_2 in E_2 , n_3 in $E_3 \dots$ und n_j in E_j finden. Den Satz von Zahlen $n_1, n_2, n_3 \dots n_j, \dots$ nennen wir eine *Verteilung*. Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten, die Systeme auf die verschiedenen Energiezustände zu verteilen; alle sind jedoch den Beschränkungen [5.32] und [5.33] unterworfen.

Wenn wir eine bestimmte Verteilung $n_1, n_2, n_3 \dots n_j, \dots$ mit v bezeichnen, muß es viele Möglichkeiten geben, die Systeme der Gesamtheit mit der Verteilung v der Gesamtzahl der Energiezustände E_j zuzuordnen. Für diese Zahl von Möglichkeiten gilt die uns schon vertraute Gleichung:

$$W_t(v) = \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! \dots} = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_j n_j!}$$

Wenn wir ein System wahllos aus der kanonischen Gesamtheit herausgreifen, dann

ist die Wahrscheinlichkeit, daß es sich im Zustand E_j befindet, gleich dem Quotienten aus dem *Durchschnittswert* der n_j und der Gesamtheit \mathcal{N} der Systeme:

$$p_j = \frac{\bar{n}_j}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{\sum_v W_t(v) n_j(v)}{\sum_v W_t(v)} \quad [5.34]$$

Hiernach erhalten wir den über alle möglichen Verteilungen gemittelten Wert von n_j durch Multiplikation der $n_j(v)$ einer gegebenen Verteilung mit der Zahl der verschiedenen Zustände $W_t(v)$, die eine solche Verteilung bewirken. In Übereinstimmung mit dem II. Postulat hat jeder dieser Zustände dieselbe a-priori-Wahrscheinlichkeit.

Für den Mittelwert einer mechanischen Eigenschaft, wie z. B. der Energie, in der kanonischen Gesamtheit gilt einfach

$$\bar{E} = \sum_j p_j E_j$$

Wenn \mathcal{N} sehr groß wird (im Grenzfall $\mathcal{N} \rightarrow \infty$), dann besteht der Satz der Verteilungen in [5.34] nur aus der wahrscheinlichsten und den von ihr praktisch nicht unterscheidbaren Verteilungen mit etwas geringerer Wahrscheinlichkeit. Tatsächlich läßt sich die Beziehung [5.34] nur unter Berücksichtigung der wahrscheinlichsten Verteilung ausrechnen. Dies bedeutet nichts anderes, als daß wir die Summe über sämtlichen Verteilungen dem größten Term in der Summe gleichsetzen. Diese Methode erscheint gewaltsam; sie gilt aber bei $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ streng*. Wenn diese Grenzbedingung erfüllt ist, braucht also nur das Gewicht $W_t(v^*)$ berücksichtigt zu werden; hierin bedeutet v^* die wahrscheinlichste Verteilung. Damit gilt für die Wahrscheinlichkeit, daß sich das willkürlich herausgegriffene System im Zustand E_j befindet:

$$p_j = \frac{\bar{n}_j}{\mathcal{N}} = \frac{n_j^*}{\mathcal{N}}$$

Das mathematische Problem ähnelt nun dem bei der Herleitung der BOLTZMANN-Verteilung; wir müssen nämlich das wahrscheinlichste n_j^* ermitteln, das zugleich den einschränkenden Bedingungen [5.32] und [5.33] gehorcht. Das Ergebnis ist (vgl. [5.24]):

$$\frac{n_j^*}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum e^{-\beta E_j}}$$

Wir könnten nun zeigen, daß auch in diesem Fall $\beta = 1/kT$ ist. Dieser langwierige Beweis soll jedoch weggelassen werden.

* Wir verzichten hier auf eine Ableitung, die in T.L.HILL, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, 1960, nachzulesen ist. Wir sind HILL auch für die im Text gegebene Abhandlung des Problems der kanonischen Gesamtheit zu Dank verpflichtet.

Man erhält so (vgl. [5.27]):

$$\frac{n_j^*}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum e^{-E_j/kT}} \quad [5.35]$$

Hierin ist noch nicht die Möglichkeit berücksichtigt, daß verschiedene Zustände dieselbe oder eine Energie besitzen, die innerhalb eines sehr schmalen Energiebereichs liegt (Entartung). Diese Tatsache wird durch einen Faktor g_j (Entartungsgrad) berücksichtigt, der dem jeweiligen Energiezustand E_j das korrekte statistische Gewicht gibt.

Wir definieren nun eine Funktion Z , die wir die *Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit* nennen:

$$Z(V, T, N) = \sum g_j e^{-E_j/kT} \quad [5.36]$$

Da wir durch die Einführung des Faktors g_j alle Zustände mit gleicher Energie zusammengefaßt haben, erstreckt sich die Summenbildung [5.36] nicht mehr über sämtliche, sondern nur noch über die energievverschiedenen Zustände. Für den Mittelwert der Energie in der kanonischen Gesamtheit gilt nun:

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N} \quad [5.37]$$

Dieses \bar{E} kann dem thermodynamischen U gleichgesetzt werden. Aus [5.37] erhält man für die Molwärme bei konstantem Volumen:

$$C_V^m = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N} \quad [5.38a]$$

oder

$$C_V^m = \frac{k}{T^2} \cdot \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial (1/T)^2} \right)_{V, N} \quad [5.38b]$$

Die Substitution $T \rightarrow 1/T'$ ergibt:

$$\begin{aligned} \partial T &= -\frac{1}{T'^2} \partial T' \\ \frac{\partial}{\partial T} &= -T'^2 \frac{\partial}{\partial T'} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial}{\partial T'} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \\ \frac{\partial^2}{\partial T^2} &= T'^2 \frac{\partial}{\partial T'} T'^2 \frac{\partial}{\partial T'} \\ &= 2T'^3 \frac{\partial}{\partial T'} + T'^4 \frac{\partial^2}{\partial T'^2} \\ &= -\frac{2}{T} \frac{\partial}{\partial T} + \frac{1}{T^4} \frac{\partial^2}{\partial (1/T)^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial^2}{\partial (1/T)^2} = T^4 \frac{\partial^2}{\partial T^2} + 2T^3 \frac{\partial}{\partial T} \end{aligned}$$

Damit wird [5.38 b]

$$\begin{aligned}\frac{k}{T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial (1/T)^2} &= k T^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} + 2kT \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)\end{aligned}$$

11. Die Entropie in der statistischen Mechanik

Um die Entropie mit Hilfe der statistischen Mechanik zu berechnen, greifen wir auf das fundamentale Theorem [3.13]

$$dS = \frac{\mathring{d}q_{\text{rev}}}{T}$$

zurück, bei welchem T^{-1} der integrierende Faktor für das Differential $\mathring{d}q_{\text{rev}}$ ist. Wir wollen nun versuchen, mit [5.36], der Zustandssumme Z der kanonischen Gesamtheit, einen Ausdruck für $\mathring{d}q_{\text{rev}}$ zu erhalten. Hiermit ließe sich dann dS berechnen. Um die mathematische Herleitung zu erleichtern, schreiben wir wiederum $\beta = (kT)^{-1}$ und definieren mit [5.36] eine Funktion*

$$B = \ln Z = \ln \sum g_j e^{-E_j/kT} = \ln \sum g_j e^{-\beta E_j}$$

Für die kanonische Gesamtheit (Abb. 5.3) sind Z und damit B Funktionen von T , V und N . Um die Abhängigkeit der Funktion Z von T zu studieren, stellen wir uns vor, daß die Gesamtheit in Wärmebäder bei verschiedenen Werten von T eingetaucht ist. Wir können uns weiter vorstellen, daß alle Elemente der Gesamtheit mit identischen Vorrichtungen zur Verrichtung von Arbeit durch Volumenänderung verbunden sind.

Das vollständige Differential von $B(V, T)$ hat die Form:

$$dB = \left(\frac{\partial B}{\partial \beta} \right)_V d\beta + \sum_j \left(\frac{\partial B}{\partial E_j} \right) dE_j \quad [5.39]$$

Aus [5.37] folgt:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \beta} \right)_V = -U$$

* In der Tat zeigt die nun folgende Ableitung, daß $\beta = (kT)^{-1}$ ist, und ergänzt so die Diskussion in (5-10). Unsere Herleitung der Entropie stützt sich auf jene von ERNST SCHRÖDINGER aus seinem hervorragenden kleinen Buch *Statistical Thermodynamics* (Cambridge University Press, 1946).

In ähnlicher Weise erhalten wir aus [5.35] und [5.36]:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial E_j}\right)_T = -\frac{\beta}{\mathcal{N}} n_j$$

Damit erhält man aus [5.39]:

$$dB = -Ud\beta - \frac{\beta}{\mathcal{N}} \sum n_j dE_j \quad [5.40]$$

oder

$$d(B + \beta U) = \beta \left(dU - \frac{1}{\mathcal{N}} \sum n_j dE_j \right) \quad [5.41 a]$$

Wir haben so das sehr interessante Resultat erhalten, daß β für

$$\left[dU - \left(\frac{1}{\mathcal{N}} \right) \sum n_j dE_j \right]$$

ein integrierender Faktor ist; es wandelt diesen Term nämlich in das vollständige Differential einer Funktion ($B + \beta U$) um.

Vergleicht man den Ausdruck

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU - \delta w_{\text{rev}}}{T} \quad [5.41 b]$$

mit [5.41 a], so ist leicht zu sehen, daß $kd(B + \beta U)$ identisch mit dS ist, wenn $(1/\mathcal{N}) \sum n_j dE_j$ das Mittel der Arbeit innerhalb der Gesamtheit ist, welche an *einem* System in der kanonischen Gesamtheit verrichtet wird.

Tatsächlich würde uns die mathematische Analyse allein schon zu diesem Schluß zwingen, denn wenn wir den thermodynamischen Ausdruck [5.41 b] mit dem statistisch-mechanischen [5.41 a] in Beziehung setzen wollen, dann gibt es keine passenden Zustandsfunktionen außer dS und $(kT)^{-1} = \beta$. Zum selben Ergebnis gelangen wir, wenn wir den mathematischen Ausdruck [5.41 a] als Variation innerhalb der kanonischen Gesamtheit interpretieren.

Wir fordern nun, daß alle Systeme in der Gesamtheit mit denselben Mechanismen von »Schrauben, Kolben oder was auch immer« (wie sich Schrödinger ausdrückte) gekoppelt sind, mit deren Handhabung wir die Zustände des Systems ändern können. Wenn wir dies tun, ändern wir die Energieniveaus E_j . Alle Werte E_j für alle identischen Systeme der Gesamtheit werden so in gleicher Weise verändert; wir haben also immer noch eine kanonische Gesamtheit von Systemen.

Es ist evident, daß $\sum n_j dE_j$ die Arbeit angibt, die an allen Systemen in der kanonischen Gesamtheit verrichtet wird, und somit $(1/\mathcal{N}) \sum n_j dE_j$ die durchschnittliche Arbeit an einem Element der Gesamtheit ist. Nach unserem Grundpostulat entspricht daher $(1/\mathcal{N}) \sum n_j dE_j$ dem thermodynamischen Term δw_{rev} . Der eingeklammerte Term auf der rechten Seite von [5.41 a] ist die reversible Wärme; β ist ihr integrierender Faktor. Wir haben damit bewiesen, daß

$$dS = k d \left(B + \frac{U}{kT} \right)$$

ist. Anschließende Integration und die Substitution $B = \ln Z$ liefern die Gleichung:

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} + \text{const} \quad [5.42]$$

Dieser Ausdruck enthält eine willkürlich wählbare Konstante; ein absoluter Wert für die Entropie S sollte also nicht bestimmbar sein (vgl. 3-23).

Diese Konstante ist jedoch unabhängig von $B + U/kT$ und damit unabhängig von N , V und T , d.h. den Variablen, von denen jene Funktion abhängt. Damit fällt die Konstante bei den Berechnungen von Entropieänderungen ΔS in einem System stets heraus.

12. Der III. Hauptsatz in der statistischen Mechanik

Die Diskussion des III. Hauptsatzes auf der Grundlage der statistischen Mechanik wirft zwei Probleme auf. Als erstes betrachte man die Konstante in [5.42]; die Entropie S hat hiernach kein physikalisch fixiertes Nullniveau. Wenn man der Konstanten den Wert null zuordnete, dann wäre dies gleichbedeutend mit der Annahme, daß in allen Fällen ein solches Nullniveau für die Entropie existiere. Wie in (5-11) gezeigt wurde, ist in der Tat für jedes betrachtete System die Konstante unabhängig von den Parametern des Systems. Die Entropiedifferenz ΔS zwischen zwei beliebigen Zuständen des Systems, die unterschiedliche Werte für die definierenden Parameter (Volumen, Magnetfeld, Druck usw.) besitzen, nähert sich also bei $T \rightarrow 0$ dem Wert null. Darüber hinaus läßt sich diese Aussage, daß nämlich $\Delta S \rightarrow 0$ bei $T \rightarrow 0$, auch auf alle möglichen chemischen Änderungen im System anwenden.

SCHRÖDINGER hat diese Problematik in folgender Weise diskutiert:

Ein typischer Fall wäre ein System aus L Eisenatomen und L Schwefelatomen. In einem der zwei thermodynamischen Zustände bilden sie einen kompakten Körper, nämlich 1 Gramm-Mol FeS. Im anderen Zustand liegen 1 Grammatom Fe und 1 Grammatom S vor, getrennt durch ein Diaphragma, so daß sie sich unter keinen Umständen vereinigen können; die wesentlich niedrigeren Energieniveaus der chemischen Verbindung sind dadurch unzugänglich. Nun ist es in allen solchen Fällen nur eine Frage des Glaubens an die Möglichkeit, einen Zustand durch kleine reversible Schritte in den anderen umwandeln zu können, so daß das System niemals den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts verläßt, auf welchen sich ja alle unsere Überlegungen beziehen. Alle die kleinen langsamen Schritte dieses Prozesses können dann als kleine langsame Änderungen bestimmter Parameter betrachtet werden, welche die Werte ε_j ändern. Dann ändert sich die Konstante bei all diesen Prozessen nicht – und die Aussage ist gültig.

In dem erwähnten Beispiel würde man das Mol FeS allmählich erwärmen, bis es verdampft.

und dann weiter erhitzen, bis es so vollständig wie gewünscht dissoziiert. Anschließend trennt man die Gase mit Hilfe eines semipermeablen Diaphragmas, kondensiert sie getrennt durch Erniedrigung der Temperatur (natürlich mit einem impermeablen Diaphragma zwischen ihnen) und kühlt sie auf null ab. Hat man solche Überlegungen ein- oder zweimal durchgeführt, dann braucht man sich nicht weiter zu mühen, sie im Detail durchzudenken, sondern man erkläre sie einfach als »denkbar« – und die Aussage ist gültig.

Nachdem man dies alles gründlich durchdacht hat, ist die einfachste Weise, es ein für allemal zu kodifizieren, die Konstante in allen Fällen gleich null zu setzen. Dies ist möglicherweise der einzige Weg, um Verwirrung zu vermeiden; es bietet sich keine Alternative an. Dieses »gleich null setzen« jedoch als das Wesentliche zu betrachten ist sicherlich nur dazu geeignet, erneut Verwirrung zu stiften und die Aufmerksamkeit vom wirklichen Kernpunkt abzulenken.

Der zweite Teil der statistischen Behandlung des III. Hauptsatzes ist die Herleitung eines Ausdrucks für S_0 , dem Wert der Entropie, der durch [5.42] für $T = 0$ vorhergesagt wurde. Aus [5.36] finden wir*

$$S_0 = k \ln g_0 \quad [5.43]$$

wobei g_0 das statistische Gewicht (der Degenerationsgrad) des niedrigstmöglichen Energiezustandes des Systems ist.

Als ein Beispiel betrachte man einen perfekten Kristall beim absoluten Nullpunkt. Es gibt gewöhnlich eine und nur eine Gleichgewichtsordnung der ihn aufbauenden Atome, Ionen oder Molekeln. Mit anderen Worten, das statistische Gewicht des niedrigsten Energiezustandes ist eins, und aus [5.43] ergibt sich die Entropie bei 0 K zu null.

In bestimmten Fällen jedoch können die Kristallbausteine beim absoluten Nullpunkt in mehr als einer geometrischen Anordnung verharren. Ein Beispiel hierfür ist das Distickstoffmonoxid, in dessen Kristallgitter zwei benachbarte Molekeln N_2O in den beiden Orientierungen (ONN NNO) und (NNO NNO) auftreten können. Die Energiedifferenz ΔU zwischen diesen beiden Konfigurationen

* Bei $T \rightarrow 0$ können wir sicherlich alle Terme in Z außer den ersten beiden vernachlässigen, so daß aus [5.42] folgt:

$$S = \frac{1}{T} \frac{g_0 E_0 e^{-E_0/kT} + g_1 E_1 e^{-E_1/kT}}{g_0 e^{-E_0/kT} + g_1 e^{-E_1/kT}} + k \ln(g_0 e^{-E_0/kT} + g_1 e^{-E_1/kT})$$

Nahe an der Grenze ist

$$e^{-E_1/kT} \ll e^{-E_0/kT}$$

so daß

$$S = \frac{E_0}{T} + \frac{1}{T} \frac{g_1}{g_0} e^{-(E_1 - E_0)/kT} + k \ln g_0 - \frac{E_0}{T} + k \frac{g_1}{g_0} e^{-(E_1 - E_0)/kT}$$

An der Grenze bei $T = 0$ nehmen die übrigbleibenden exponentiellen Terme wesentlich schneller als T ab, so daß schließlich nur noch

$$S_0 = k \ln g_0$$

übrigbleibt.

ist so gering, daß ihre relative Wahrscheinlichkeit, $\exp(\Delta U/RT)$, sogar bei niedrigen Temperaturen praktisch gleich eins ist. Zwar würde bei extrem tiefen Temperaturen ein winziges ΔU schon eine beträchtliche Verschiebung des Orientierungsgleichgewichtes hervorrufen; indessen hat die *Geschwindigkeit der Umorientierung* der Molekeln innerhalb des Kristalls »in der Nähe des absoluten Nullpunkts« einen so kleinen Wert, daß die zufälligen Orientierungen effektiv eingefroren sind. In solchen Fällen muß eine endliche Nullpunktsentropie S_0 auftreten, die der Mischungsentropie der beiden Orientierungen entspricht. Diese läßt sich jedoch wegen der eingefrorenen Gleichgewichtslage, die einer höheren Temperatur entspricht, nicht durch Messungen der Wärmekapazität ermitteln. Sie läßt sich jedoch nach [5.3] berechnen ($R = Lk$):

$$S_0 = -R \sum X_i \ln X_i = -R(\tfrac{1}{2} \ln \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} \ln \tfrac{1}{2}) = R \ln 2 = 5,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Der statistisch berechnete Wert der Nullpunktsentropie liegt um $4,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ über dem nach dem III. Hauptsatz erhaltenen; die Differenz von $1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ liegt innerhalb der experimentellen Fehlergrenze von $\pm 1,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Einige ähnliche Fälle dieser Art wurden sehr eingehend untersucht*. Eine andere Quelle restlicher Mischungsentropie bei 0 K rührt von der Isotopenzusammensetzung der Elemente her. Dieser Effekt kann gewöhnlich vernachlässigt werden, da sich bei den meisten Reaktionen die Isotopenzusammensetzung nur sehr geringfügig ändert.

Gas	Entropie/ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	
	statistisch	nach dem III. Hauptsatz
N ₂	191,5	192,0
O ₂	205,1	205,4
Cl ₂	223,0	223,1
HCl	186,8	186,2
HBr	198,7	199,2
HI	206,7	207,1
H ₂ O	188,7	185,3
N ₂ O	220,0	215,2
NH ₃	192,2	192,1
CH ₄	185,6	185,4
C ₂ H ₄	219,5	219,6

Tab. 5.3 Vergleich der statistisch (aus spektroskopischen Daten) und nach dem III. Hauptsatz (Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität) berechneten Werte für die Entropie von Gasen bei 298,15 K und 1,013 bar. Hierbei wurde angenommen, daß sich die Gase unter diesen Bedingungen ideal verhalten.

* Das besonders interessante Beispiel des Eises wurde von L. PAULING diskutiert, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2680.

13. Berechnung von Z für unabhängige Teilchen

Die HELMHOLTZsche Energie, $A := U - TS$, hat auch in der statistischen Thermodynamik eine große Bedeutung, da sie einen einfachen Zusammenhang zwischen der Zustandssumme Z und der thermodynamischen Zustandsgleichung eines Systems herstellt. Aus [5.42] folgt

$$A = -kT \ln Z \quad [5.44]$$

und

$$P = -(\partial A / \partial V)_T = kT (\partial \ln Z / \partial V)_T \quad [5.45]$$

Die obigen Gleichungen verheißen einen Weg zur theoretischen Berechnung aller thermodynamischen Eigenschaften beliebiger Stoffe, *falls* wir $Z(V, T)$ bestimmen können. Diese Voraussetzung ähnelt nun allerdings etwas dem festen Punkt des ARCHIMEDES, ohne den die Welt nicht aus den Angeln gehoben werden kann. Ohne die Verteilungsfunktion Z lassen sich die Gleichgewichtseigenschaften der Materie nicht berechnen, und wir dürfen uns darauf gefaßt machen, daß es in den meisten Fällen nicht einfach sein wird, das gewünschte Z zu erhalten.

Der einzige Fall, in dem die Berechnung von Z ohne mathematische Schwierigkeiten durchgeführt werden kann, ist ein System unabhängiger Teilchen. In diesem Fall kann die Energie des Systems als die Summe der Energien der einzelnen Teilchen geschrieben werden:

$$E = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c + \dots$$

Wir wollen zunächst annehmen, daß die einzelnen Teilchen voneinander unterscheidbar sind, so daß die Indices a, b, c, \dots usw. unterstellen, daß ein System mit einem Teilchen a im Zustand 1 und einem Teilchen b im Zustand 2 physikalisch von einem System mit b in 1 und a in 2 unterschieden werden kann.

Die Definition der Zustandssummen für die Teilchen a und b lautet:

$$z_a = \sum e^{-\varepsilon_{aj}/kT} \quad \text{und} \quad z_b = \sum e^{-\varepsilon_{bj}/kT}$$

Wir können sehen, daß in dem Produkt der Zustandssummen z , wenn zu jedem Teilchen im System eine Funktion z gehört, alle möglichen Werte für die Gesamtenergie auftreten. Es ist

$$Z = \sum e^{-E_j/kT} = (\sum e^{-\varepsilon_{aj}/kT})(\sum e^{-\varepsilon_{bj}/kT}) \dots = z_a z_b \dots$$

Wir wollen uns nun ein System aus zwei Teilchen vorstellen, das eine Teilchen mit drei Energiezuständen $\varepsilon_{a1}, \varepsilon_{a2}, \varepsilon_{a3}$, das andere mit zwei Zuständen ε_{b1} und ε_{b2} . Dann ist

$$\begin{aligned} z_a z_b &= (e^{-\varepsilon_{a1}/kT} + e^{-\varepsilon_{a2}/kT} + e^{-\varepsilon_{a3}/kT})(e^{-\varepsilon_{b1}/kT} + e^{-\varepsilon_{b2}/kT}) \\ &= e^{-(\varepsilon_{a1} + \varepsilon_{b1})/kT} + e^{-(\varepsilon_{a1} + \varepsilon_{b2})/kT} + e^{-(\varepsilon_{a2} + \varepsilon_{b1})/kT} \\ &\quad + e^{-(\varepsilon_{a2} + \varepsilon_{b2})/kT} + e^{-(\varepsilon_{a3} + \varepsilon_{b1})/kT} + e^{-(\varepsilon_{a3} + \varepsilon_{b2})/kT} \end{aligned}$$

Wir sehen, daß alle möglichen Energiezustände des Zweiteilchensystems in der Summe enthalten sind.

Im oben diskutierten Fall waren alle Molekeln des Systems verschieden, wie es durch die Indices $a, b, c \dots$ gekennzeichnet ist. Sind jedoch alle Molekeln von derselben Art, dann können sie physikalisch oder chemisch nicht voneinander unterschieden werden. Wenn in einem System aus gasförmigem Sauerstoff zwei O_2 -Molekeln im Gasvolumen vertauscht würden, dann wäre der Zustand des Gases nach dem Austausch genau derselbe wie vorher. Der Austausch der Raumkoordinaten zwischen zwei gleichen Atomen führt nicht zu einem neuen Zustand für das System; ein Energiezustand $\varepsilon_{a1} + \varepsilon_{b2}$ läßt sich dann nicht von einem Zustand $\varepsilon_{a2} + \varepsilon_{b1}$ unterscheiden. Wenn die N Molekeln chemisch gleiche, jedoch energetisch unterscheidbare Einheiten wären, würde aus $Z = z_a z_b z_c \dots$ einfach $Z = z^N$. Wir müssen diesen Ausdruck jedoch in der Weise korrigieren, daß wir nicht bestimmte Zustände mehrfach zählen. Wenn wir die Zustandssumme

$$Z = \sum e^{-E_j/kT}$$

bilden, dürfen die Zustände $\varepsilon_{a1} + \varepsilon_{b2}$ und $\varepsilon_{a2} + \varepsilon_{b1}$ nur einmal und nicht zweimal gezählt werden. N Molekeln können zwischen den N Zuständen des Systems auf $N!$ Arten ausgetauscht werden. In der Zustandssumme Z treten also Terme der folgenden Art

$$e^{-(\varepsilon_{ai} + \varepsilon_{bj} + \varepsilon_{ck} + \dots)/kT}$$

($i \neq j \neq k$) bei der Summenbildung $N!$ -mal auf. Wären Ausdrücke der obigen Art die einzigen Terme in den zu summierenden Zuständen, dann wäre das Problem der Korrektur aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Teilchen einfach – man dividiere z^N durch $N!$. Leider gibt es aber auch Summenterme der Art

$$e^{-(\varepsilon_{ai} + \varepsilon_{bi} + \varepsilon_{ci} + \dots)/kT}$$

Diese berücksichtigen die Tatsache, daß auf demselben Energieniveau i mehrere Molekeln sitzen können.

Bei gewöhnlichen Temperaturen und Gasdichten stehen wesentlich mehr Zustände zur Verfügung als es Molekeln gibt, die sie auffüllen könnten. So ist die Chance sehr gering, daß mehr als eine Molekel denselben Zustand besetzt. Wenn also $\Sigma \varepsilon \gg N$, dann wird die Zahl der mehrfach besetzten Zustände vernachlässigbar klein im Vergleich zur Zahl der einfach besetzten Zustände. Dies sei am folgenden einfachen Beispiel demonstriert.

Für 10 Zustände sollen nur zwei Teilchen zur Verfügung stehen. Das vorstehende Diagramm zeigt, das es hundert Möglichkeiten gibt, die beiden Teilchen den verschiedenen Zustände zuzuordnen.

Nur die gleichartig gepaarten Zustände in der Diagonalen entsprechen doppelt besetzten Zuständen, hier also 10% aller Zustände. Stellt man den zwei Teilchen hundert Zustände zur Verfügung, dann gibt es insgesamt 10^4 mögliche Paarungen, aber nur 10^2 (1%) gleichartige.

Wir werden später (Kapitel 13) bei der quantenmechanischen Bestimmung der erlaubten Zustände sehen, daß bei gewöhnlichen Temperaturen und Dichten so viele Zustände für die Gasmolekeln zur Verfügung stehen, daß wir mit Recht mehrfache Besetzungen vernachlässigen können. Wir können daher schreiben:

$$Z = z^N / N! \quad [5.46]$$

		Zustände von <i>a</i>									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zustände von <i>b</i>	1	x									
	2		x								
	3			x							
	4				x						
	5					x					
	6						x				
	7							x			
	8								x		
	9									x	
	10										x

Mit dieser Formel können wir Z für ein System aus unabhängigen, nicht unterscheidbaren Teilchen (perfektes Gas) unter der Voraussetzung ausrechnen, daß wir die molekulare Verteilungsfunktion z kennen. Um z auszurechnen, benötigen wir nur die erlaubten Energiezustände der Molekeln. Diese Energiezustände können experimentell aus hinreichend genau gemessenen spektroskopischen Werten bestimmt werden (Kapitel 17). Für einfache Gasmolekeln können wir sogar quantenmechanisch hergeleitete Ausdrücke für die Energiezustände benutzen.

Die Energie einer Molekel läßt sich in die kinetische Translationsenergie ε_t (Translationen des Massenschwerpunkts) und in Energierme ε_{int} unterteilen, welche die auf innere Freiheitsgrade entfallende kinetische und potentielle Energie berücksichtigen (Abschnitt 4-18). Es gilt also:

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_{int} \quad [5.47]$$

Aus [5.28] folgt:

$$Z = z_t z_{int} \quad [5.48]$$

so daß also der translatorische Teil der molekularen Zustandssumme ($z_t = \sum e^{-\varepsilon_{tt}/kT}$) von dem Teil getrennt werden kann, der auf innere Freiheitsgrade zurückzuführen ist.

14. Zustandssumme der Translation

Aus der SCHRÖDINGER-Gleichung läßt sich der folgende Ausdruck für die erlaubten Translationsniveaus eines Teilchens m ableiten, das sich innerhalb eines Parallelepipeds mit den Seitenlängen a , b und c aufhält (Abschnitt 13-20):

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)$$

Hierin ist h die PLANCKSche Konstante; n_1 , n_2 und n_3 sind ganze Zahlen (*Quantenzahlen*), die die erlaubten Energieniveaus bestimmen.

Bei der Formulierung der molekularen Zustandssumme ($z = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}$) können wir den Translationsanteil von dem Teil trennen, der die inneren Freiheitsgrade berücksichtigt:

$$z_t = \sum \sum \sum \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \right]$$

Hierin laufen die Werte für n_1 , n_2 und n_3 jeweils von 0 bis ∞ . Wegen des kleinen Wertes von h^2 liegen die Energieniveaus so dicht beieinander, daß die Summen durch Integrale ersetzt werden können:

$$z_t = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \right] dn_1 dn_2 dn_3$$

Wir erhalten so ein Produkt von drei Integralen, von denen jedes die folgende Form hat:

$$\int_0^\infty e^{-n^2 h^2 / 8mkTa^2} dn$$

Da

$$x^2 = \frac{n^2 h^2}{8ma^2 kT}$$

ist, lautet die Zustandssumme für den eindimensionalen Fall:

$$z_t = \frac{a}{h} (8mkT)^{1/2} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} a}{h}$$

Für jeden der drei Freiheitsgrade der Translation findet man einen ähnlichen Ausdruck. Da $abc = V$ ist, erhalten wir schließlich

$$z_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \quad [5.49]$$

Die Zustandssumme Z_t je Mol ist

$$Z_t = \frac{1}{L!} z_t^L = \frac{1}{L!} \left[\frac{(2\pi m k T)^{3/2} V_m}{h^3} \right]^L \quad [5.50]$$

Für die molare Translationsenergie gilt daher unter Berücksichtigung von [5.37]:

$$\begin{aligned} U_m = \bar{E}_t &= k T^2 \cdot \frac{\partial \ln Z_t}{\partial T} \\ &= k T^2 \cdot \frac{\partial \ln \left(\frac{z_t^L}{L!} \right)}{\partial T} \\ &= k T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(L \ln z_t + \ln \frac{1}{L!} \right) \\ &= L k T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln z_t \end{aligned}$$

Damit wird unter Verwendung von [5.49]:

$$\begin{aligned} U_m &= L k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{(2\pi m k T)^{3/2} V}{h^3} \\ &= L k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3}{2} (\ln 2\pi m k + \ln T) + \ln V - \ln h^3 \right] \\ &= L k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} \ln T \right) \\ &= \frac{3}{2} R T \end{aligned}$$

Dies ist das einfache Ergebnis, das nach dem Äquipartitionsprinzip erwartet werden kann.

Wir berechnen nun die Entropie aus [5.42] mit Hilfe der STIRLING-Gleichung $L! \approx (L/e)^L$ (vgl. [5.6b]). Für die molare Translationszustandssumme erhalten wir mit [5.50]:

$$Z_t = \left[\frac{(2\pi m k T)^{3/2} e V_m}{L h^3} \right]^L$$

und

$$\ln Z_t = L \ln \left[\frac{e V_m}{L h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right]$$

Für die molare Entropie gilt daher nach [5.42]:

$$S_t^m = \frac{3}{2} R + R \ln \frac{e V_m}{L h^3} (2\pi m k T)^{3/2}$$

und:

$$S_t^m = R \ln \frac{e^{5/2} V_m}{L h^3} (2 \pi m k T)^{3/2} \quad [5.51]$$

SACKUR und TETRODE erhielten als erste (1913) diese berühmte Gleichung, wennschon durch etwas unbefriedigende Argumente. (Hierauf werden wir bald zu sprechen kommen.)

[5.51] wurde in der Zwischenzeit an vielen Beispielen geprüft, bei denen die Translationsentropie nach dem III. Hauptsatz berechnet worden war. Das Resultat war, daß die Gleichung von SACKUR und TETRODE zuverlässige Werte für den Beitrag der Translation zur Gesamtentropie eines idealen Gases liefert. Als Beispiel wollen wir die Entropie des Argons bei 298,15 K und 1 atm berechnen.

$$\begin{aligned} R &= 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} & \pi &= 3,1416 \\ e &= 2,718 & m &= 6,634 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\ V_m &= 24,465 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} & k &= 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ L &= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} & T &= 298,15 \text{ K} \\ h &= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieser Größen in [5.51] ergibt sich die Entropie zu $154,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Nach dem III. Hauptsatz erhält man innerhalb der Fehlergrenze denselben Wert.

15. Zustandssummen für innere Molekularbewegungen (Rotationen und Schwingungen)

Aus den Spektren einer Molekelart erhalten wir Auskunft über deren innere Energiezustände. Aus diesen läßt sich wiederum eine Verteilungsfunktion herleiten, mit der die Beiträge der inneren Freiheitsgrade zu den thermodynamischen Eigenschaften der Substanz berechnet werden können. Diese *Zustandssumme* lautet:

$$z_{int} = \sum g_j e^{-\varepsilon_{int} / kT} \quad [5.52]$$

Die Energie innerer Zustände läßt sich mit sehr guter Näherung als Summe der Energieanteile der als unabhängig betrachteten Rotationen, Schwingungen und Elektronenübergänge darstellen:

$$\varepsilon_{int} = \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e \quad [5.53]$$

Die Quantenmechanik liefert theoretische Ausdrücke sowohl für zweiatomige als auch für polyatomige Molekeln. Die Herleitung dieser Formeln stellen wir bis zur Behandlung der quantenmechanischen Energiebeiträge in Kapitel 14 zurück;

statt dessen seien die sich schließlich ergebenden Formeln in Tab. 5.4 zusammen-
gestellt.

Diese quantenmechanischen Energieformeln setzen wir in [5.52] ein und erhalten
so Ausdrücke für die verschiedenen Beiträge zur Zustandssumme für innermole-
kulare Übergänge:

$$Z_{int} = Z_r Z_v Z_e$$

[5.54]

Die Formeln aus Tab. 5.4 sind zwar sehr nützlich, sie können jedoch nicht als
endgültige Antwort auf die Frage nach der Berechnung thermodynamischer Grö-
ßen aus Daten der Molekularstruktur betrachtet werden. Sie beruhen auf der An-
nahme völlig unabhängiger Rotations-, Schwingungs- und Elektronenübergänge,
was nur eine Näherung darstellt, wie wir in Kapitel 17 sehen werden. Die grund-
sätzliche und strenge Lösung des Problems für ein Gas aus unabhängigen Teil-
chen ergibt sich durch die Anwendung von [5.52] unter Verwendung experimen-
tell bestimmter Energieniveaus. Die Formeln in Tab. 5.4, die auf [5.53] und [5.54]
beruhen, liefern für einfache Molekeln unter den meisten Bedingungen gute Re-
sultate.

Bewegung	Freiheits- grade	Zustandssummen
Translation	3	$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$
Rotation (lineare Molekel)	2	$\frac{8\pi^2 IkT}{sh^2}$
Rotation (nichtlineare Molekel)	3	$\frac{8\pi^2(8\pi^3 ABC)^{1/2}(kT)^{3/2}}{sh^3}$
Normalschwingung	1	$\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$
behinderte Rotation	1	$\frac{(8\pi^3 I' kT)}{h}$

s: Symmetriezahl, die die Zahl der nicht unterscheidbaren Positionen angibt, in die eine starre Molekel
durch Rotationen gedreht werden kann
I: Trägheitsmoment einer linearen Molekel
A, B, C: Trägheitsmomente nichtlinearer Molekeln um 3 Achsen
I': Trägheitsmoment der behinderten Rotation um eine bestimmte Achse

Tab. 5.4 Molekulare Zustandssummen.

Als Beispiel für die Anwendung dieser Gleichungen wollen wir die molare Entropie
von Fluor bei 298,15 K unter der Annahme berechnen, daß nur die Translations-
und Rotationsenergie zur Gesamtenergie beitragen. Nach [5.51] errechnet sich
die Translationsentropie zu 154,1 J K⁻¹. Für die molare Rotationsentropie gilt:

$$S_r^m = RT \frac{\partial \ln z_r}{\partial T} + k \ln z_r^L = R + R \ln z_r = R + R \ln \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2}$$

Man beachte, daß die molare Rotationsenergie in Übereinstimmung mit dem Äquipartitionsprinzip für zweiatomige Molekeln einfach RT ist. Durch Einsetzen des Trägheitsmomentes für F_2 von $I = 32,5 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$ erhalten wir $S_r^m = 48,1 \text{ J K}^{-1}$. Die gesamte molare Entropie ergibt sich dann zu

$$S_m = S_r^m + S_t^m = (48,1 + 154,1) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 202,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Wir berechnen nun den Schwingungsbeitrag zur Entropie von F_2 bei 298,15 K. Die Grundswingungsfrequenz beträgt $\nu = 2,486 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Damit wird

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})(2,486 \cdot 10^{13})}{(1,381 \cdot 10^{-23})(298,15)} = 4,000$$

Für die Schwingungsentropie je Mol gilt:

$$\begin{aligned} S_v^m &= RT \left(\frac{\partial \ln z_v}{\partial T} \right) + R \ln z_v \\ &= R \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] \end{aligned}$$

Mit $x = 4,000$ erhalten wir für die Schwingungsentropie

$$S_v^m = R(0,0746 + 0,0185) = R \cdot 0,0931 = 0,774 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Der Anteil der Schwingungsentropie ist bei 298 K noch klein, steigt aber bei höheren Temperaturen rasch an. Für die molare statistische Entropie von F_2 bei 298,15 K gilt nun:

$$S_m = S_t^m + S_r^m + S_v^m = (154,1 + 48,1 + 0,8) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 203,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (Temperaturabhängigkeit der Molwärme, III. Hauptsatz) von $S_m = 203,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ist ausgezeichnet.

Die statistische Berechnung anderer thermodynamischer Funktionen, insbesondere der Molwärme, müssen wir noch bis zur Diskussion der Quantentheorie der inneren Energieniveaus in Kapitel 14 zurückstellen.

16. Die klassische Zustandssumme

In (4-13) führten wir die Vorstellung des Phasenraumes für ein Teilchen ein. Wir betrachten nun statt eines einzelnen Teilchens ein makroskopisches System mit s Freiheitsgraden, z. B. ein Gas, das $s/3$ Atome enthält.

Wir können den Zustand des Systems für jeden Zeitpunkt durch die Bestimmung von s Werten für die Koordinaten und s Werten für die Impulskomponenten definieren. Der zum System gehörende Phasenraum hat dann $2s$ Dimensionen, und jeder Punkt in diesem Raum bestimmt einen Zustand des Systems.

Das Konzept des Phasenraums kann auf Systeme mit einer beliebigen Anzahl von Massenpunkten ausgedehnt werden. So würde z. B. der Phasenraum eines Mols eines monatomaren Gases $6L$ Dimensionen haben, entsprechend den $3L$ Koordinaten q_i und den $3L$ Impulsen p_i . Ein Volumendifferential in diesem Phasenraum ist folgendermaßen definiert:

$$d\tau = dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_{3L-2} dq_{3L-1} dq_{3L} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_{3L-2} dp_{3L-1} dp_{3L}$$

Der Zustand eines Systems mit s Freiheitsgraden kann durch einen Punkt in einem $2s$ -dimensionalen Phasenraum dargestellt werden. Eine kanonische Gesamtheit von Systemen kann durch eine Ansammlung von Punkten im Phasenraum dargestellt werden, wobei jeder Punkt einem Teil der Gesamtheit entspricht. Die Summation über diskrete Energiezustände in [5.36] wird durch eine Integration über das Gesamtvolumen des Phasenraumes ersetzt, und man erhält eine klassische Zustandssumme:

$$Z = \frac{1}{N! h^s} \int \dots \int_{\text{Phasenraum}} e^{-\hat{H}(q_1, \dots, p_s)/kT} dq_1 \dots dp_s \quad [5.55]$$

wobei \hat{H} (der klassische Hamiltonoperator) die Summe der kinetischen und der potentiellen Energie für das System ist. Man beachte vor allem den Faktor h^s vor dem Integral; er gibt das Volumen einer Zelle im Phasenraum an. Da der Phasenraum ein kombinierter Impuls- und Koordinatenraum ist, hat ein Volumenelement $dp dq$ die Dimension $m \cdot l^2 \cdot t^{-1}$, eine Größe, die in der Mechanik als *Wirkung* bekannt ist. Da Z in [5.36] dimensionslos ist, ist es augenscheinlich notwendig, einen Faktor mit der Dimension (Wirkung) $^{-s}$ in den klassischen Ausdruck einzuführen, um die Dimensionslosigkeit von Z zu bewahren, da das Integral in [5.54] selbst die Dimension $(pq)^s$ oder (Wirkung) s hat.

Durch Anwendung von [5.55] auf die Berechnung der molekularen Zustandssumme z für ein Teilchen in einem Kasten läßt sich nun zeigen, daß der Faktor h (Wirkung) in dieser Gleichung nichts anderes ist als die PLANCKSche Konstante. Das betrachtete Teilchen besitzt nur kinetische Energie; wir erhalten also für jeden Freiheitsgrad (vgl. S. 231).

$$z = \frac{1}{h} \int_0^a \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mkT} dp dq$$

und

$$z = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} a}{h}$$

Die klassische Zustandssumme [5.55] ist also identisch mit der aus der Quantenmechanik berechneten — wie es auch sein muß, wenn man voraussetzt, daß die Zelle im Phasenraum h^s ist. Diese Gleichung ist sehr nützlich; in Kapitel 7 werden wir sie bei der Theorie der Lösungen anwenden, in Kapitel 22 bei der Theorie der imperfekten Gase und Flüssigkeiten.

6. Kapitel

Phasengleichgewichte

Die Chemie analysiert die Stoffe durch sichtbare Operationen und gliedert sie dadurch in grob-greifbare Prinzipien: Salze, schwefelartige Stoffe und dergleichen. Die Physik hingegen bemächtigt sich durch feinere Spekulationen dieser Prinzipien genauso, wie die Chemie auf die Stoffe selbst eingewirkt hat. Sie löst sie in andere, noch einfachere Prinzipien auf, nämlich in kleine Partikelchen, die unendlich mannigfaltig gestaltet sind und bewegt werden. Dies ist der grundlegende Unterschied zwischen Physik und Chemie. Der Geist der Chemie ist komplexer, abhängiger, verwickelter; er ähnelt jenen Mischungen, in denen die verschiedenen Prinzipien innig miteinander verknüpft sind. Der Geist der Physik ist gefälliger, einfacher und freier: Zu guter Letzt steigt er sogar zu den Ursprüngen hinab. Der andere Geist gelangt nicht zum wirklichen Ende der Dinge.

BERNARD LE BOVIER FONTENELLE
(1657–1757)

Veränderungen wie das Schmelzen von Eis, das Auflösen von Zucker in Wasser, die Verdampfung von Benzol oder die Umwandlung von Graphit in Diamant bezeichnen wir als *Änderungen des Aggregatzustandes* oder als *Phasenumwandlungen* (die allgemeinste Bezeichnung *Zustandsänderung* bezieht sich auf die Veränderung einer beliebigen Zustandsvariablen). Phasenumwandlungen zeichnen sich durch die sprunghafte (diskontinuierliche) Veränderung bestimmter Eigenschaften des Systems aus; zu einem *Phasengleichgewicht* gehören bestimmte Werte für die Zustandsgrößen des Systems (Druck, Temperatur usw.). Die Bezeichnung »Phase« leitet sich von dem griechischen Wort *φασις*, *Erscheinung*, her. Die Begriffe Phasenumwandlung und chemische Veränderung bezeichnen verschiedene Vorgänge; beide können jedoch gleichzeitig auftreten. Ebenso müssen wir Phasenumwandlungen von anderen physikalischen Veränderungen (z.B. Volumen- oder Druckänderungen) unterscheiden, welche kontinuierliche Funktionen irgend-einer Zustandsgröße sind.

1. Phasen

Wenn ein System »durch und durch einheitlich ist, nicht nur in der chemischen Zusammensetzung, sondern auch in seinem physikalischen Zustand« (J. WILLARD GIBBS), dann besteht es nur aus einer Phase und wir bezeichnen es als *homogen*.

Beispiele hierfür sind irgendein Volumen Luft, irgendeine Menge Quecksilber oder ein Glas Wein. Unterschiede in der Form oder im Verteilungsgrad bedingen keine neue Phase. Ob wir also einen einzelnen Eisblock oder eine Schüssel mit Eisstücken betrachten, ist in diesem Sinne gleichbedeutend; es handelt sich stets nur um eine Phase. (Hierbei haben wir allerdings schon die Vereinfachung gemacht, daß Unterschiede in der spezifischen Oberfläche keinen Einfluß auf die Eigenschaften einer Substanz haben.)

Ein System, das aus mehr als einer Phase besteht, nennen wir heterogen. Unterschiedliche, aneinandergrenzende Phasen sind daran zu erkennen, daß sich beim Überschreiten der Phasengrenze bestimmte physikalische Eigenschaften (Dichte, Brechungsindex, Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Strahlung und des Schalls usw.) sprunghaft ändern. Zweiphasensysteme sind also z. B. ein Eimer Wasser mit Eisstücken oder der Inhalt einer Flasche mit Benzol, das in Berührung mit Benzoldampf und Luft steht. Ist das Benzol teilweise erstarrt, so liegt ein Dreiphasensystem vor. Mehrphasensysteme können im Ungleichgewicht oder im Gleichgewicht stehen; im letzteren Fall stehen Zustandsgrößen und Zahl der Freiheiten des Systems in einem strengen Zusammenhang (6-6).

Gase sind notwendigerweise Einphasensysteme, da sämtliche Gase in beliebigen Verhältnissen mischbar sind. Diese beliebige Mischbarkeit von Gasen ist eine Konsequenz der kleinen Wechselwirkungskräfte zwischen Gasmolekeln. In Flüssigkeiten sind die Kohäsionskräfte um mehrere Zehnerpotenzen größer; Unterschiede können daher auch stärker ins Gewicht fallen. Es gibt zahlreiche nicht mischbare oder nur begrenzt mischbare Flüssigkeiten; es können also auch mehrere flüssige Phasen miteinander in Gleichgewicht stehen. Benzol und Wasser, Alkohol und Paraffinöl oder auch Milch sind Zweiphasensysteme. Ein besonders kurioses Beispiel für ein flüssiges Vielphasensystem (Reagenzglas mit zehn übereinanderstehenden nicht mischbaren Flüssigkeiten, die sich alle miteinander im Gleichgewicht befinden) stammt von HILDEBRAND*. Feste Stoffe zeigen wegen der Unterschiedlichkeit der Kristallgitter meist nur äußerst geringfügige gegenseitige Mischbarkeit; in einem festen System können daher viele feste Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen.

2. Komponenten

Die Zusammensetzung eines Systems wird durch Art und Menge der in ihm enthaltenen *Komponenten* bestimmt. Befindet sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist die Anzahl seiner Komponenten die minimale Anzahl chemisch einheitlicher Stoffe, die zur Beschreibung der Zusammensetzung jeder Phase im System notwendig ist. Gibt man die Konzentrationen aller Komponenten in jeder einzelnen Phase im System an, so sind damit auch die Konzentra-

* JOEL H. HILDEBRAND und ROBERTS L. SCOTT: *Regular Solutions*; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1962.

tionen aller definierten Stoffe festgelegt, die im System vorkommen. Diese Definition kann man etwas eleganter durch die Feststellung ausdrücken, daß unter den Komponenten jene Bestandteile eines Systems zu verstehen sind, deren Konzentrationen in den verschiedenen Phasen *unabhängig* voneinander *variiert* werden können, sofern sich hierbei die Anzahl der Phasen nicht ändert.

Für Systeme, die in einem chemischen Gleichgewicht stehen, gilt:

Die *Zahl der Komponenten* eines Systems im chemischen Gleichgewicht ist gleich der Zahl seiner verschiedenen chemischen Bestandteile abzüglich der Zahl der chemischen Reaktionen (oder chemischen Gleichgewichte), die unter den herrschenden Bedingungen zwischen den Bestandteilen des Systems eintreten können (oder herrschen).

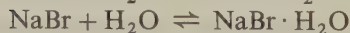
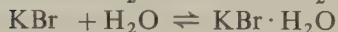
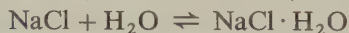
Unter »chemischer Reaktion« im Sinne dieser Definition sei nur eine solche verstanden, die sich nicht formal aus anderen Reaktionen im System ergibt. Am einfachsten ist die Zahl der in einem System möglichen chemischen Reaktionen zu finden, wenn man sie als chemische Gleichgewichte formuliert. Als Beispiel wollen wir ein System aus Calciumcarbonat, Calciumoxid und Kohlendioxid betrachten. Das System kann drei chemische Verbindungen enthalten: CaCO_3 , CaO und CO_2 . In diesem System ist *ein* chemisches Gleichgewicht möglich:



Hieraus ergibt sich die Zahl der Komponenten zu $c = 3 - 1 = 2$.

Jedes System aus den obigen drei Bestandteilen läßt sich also durch die Angabe der Konzentration zweier Komponenten genau festlegen; als Komponenten können wir eine beliebige Zweierkombination aus den drei Bestandteilen wählen. Man könnte nun auf die Vermutung kommen, das System ließe sich auch durch die Angabe der Konzentration einer Komponenten, nämlich des CaCO_3 , festlegen. Dies trifft jedoch nicht zu, da CaCO_3 stets nur in ein äquimolares Gemisch aus CaO und CO_2 zerfällt; wir können das System also nicht mehr in beliebigen Konzentrationsverhältnissen zusammensetzen.

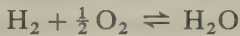
Ein etwas komplizierteres System ist das aus NaCl , KBr und H_2O . Wir wollen einmal annehmen, daß wir aus diesem System auch die Bestandteile KCl , NaBr , $\text{NaBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ isolieren können. Die insgesamt möglichen Gleichgewichte lassen sich dann folgendermaßen anschreiben:



Das System enthält 8 chemisch verschiedene Bestandteile; für die Zahl der Komponenten würde formal gelten: $c = 8 - 4 = 4$. Nun muß sich allerdings nach unserer Formulierung das gesamte KCl und NaBr aus den Ausgangsstoffen NaCl und KBr bilden. Wir haben also dem System die zusätzliche Beschränkung einer Stoffkonstanz auferlegt, wonach die Zahl der Mole KCl im System stets gleich

der Summe der Mole NaBr und $\text{NaBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sein muß. Für die Zahl der Komponenten gilt daher unter dieser Bedingung $c = (8 - 1) - 4 = 3$. Wenn wir diese Beschränkung aufheben, also beliebige Verhältnisse von NaBr und KCl zum System erlauben, dann ist in der Tat $c = 4$. Diese Zusammenhänge werden noch deutlicher, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die Zusammensetzung jeder Phase im System durch die Konzentration an vier Ionen (Na^+ , K^+ , Cl^- und Br^-) und durch die Konzentration von H_2O angegeben werden kann. Zugleich muß jedoch die Bedingung der Elektroneutralität erfüllt sein; es gilt also jederzeit: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ = \text{Cl}^- + \text{Br}^-$.

Ein bei der Berechnung der Zahl der Komponenten berücksichtigtes chemisches Gleichgewicht muß tatsächlich herrschen. Es zählen also keine chemischen Reaktionen, die zwar möglich sind, aber aus irgendeinem Grunde, z. B. wegen der Abwesenheit eines geeigneten Katalysators, nicht eintreten. So wäre eine Mischung aus Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff ein Dreikomponentensystem unter der Bedingung, daß weder eine Verbrennung des Wasserstoffs noch eine Dissoziation des Wassers stattfinden könnte. Wenn jedoch ein geeigneter Katalysator zugegen oder die Temperatur hoch genug ist, um die Einstellung des folgenden Gleichgewichts zu gewährleisten:



dann würde das System zu einem Zweikomponentensystem $c = 3 - 1 = 2$. Wenn wir dem System die Bedingung auferlegen, daß alles H_2 und O_2 aus der Dissoziation des H_2O stamme, hätten wir wiederum ein Einkomponentensystem.

Für jedes System gibt es eine optimale Wahl der Komponenten. Es empfiehlt sich ganz allgemein, als Komponenten nur solche Bestandteile zu wählen, die nicht durch irgendwelche mögliche Reaktionen ineinander übergeführt werden können. Als Komponenten für ein System aus CaCO_3 , CaO und CO_2 könnten wir zwar die ersten beiden Verbindungen wählen; dies wäre aber eine schlechte Wahl, da die Konzentration an CO_2 durch negative Größen ausgedrückt werden müßte. Wie auch immer: Hinsichtlich der Identität der Komponenten eines Systems haben wir bis zu einem gewissen Grade freie Wahl; die Zahl der Komponenten ist jedoch durch das jeweilige System eindeutig festgelegt.

3. Freiheiten

Für die vollständige Beschreibung eines Systems müssen wir die Zahlenwerte bestimmter Variablen angeben. Diese Variablen können wir aus den Zustandsfunktionen des Systems aussuchen; diese sind z. B. Druck, Temperatur, Volumen, Energie, Entropie und die Konzentrationen der verschiedenen Komponenten in verschiedenen Phasen. In anderem Zusammenhang kann es durchaus auch notwendig werden, die elektrische oder magnetische Feldstärke als Zustandsvariable

anzugeben. Es ist nicht notwendig, die Zahlenwerte für *alle* möglichen Zustandsvariablen anzugeben, da aufgrund der jeweiligen Zustandsgleichung eine bestimmte Kombination festgelegter Zustandsvariablen auch die Werte für die anderen Zustandsgrößen eindeutig festlegt. Für jede vollständige Beschreibung eines Systems sind jedoch die Zahlenwerte für eine extensive Größe (Masse, Molzahl, Molenbruch usw.) notwendig, da sonst die Massen im System unbestimmt bleiben. Wir wären also z. B. nicht in der Lage, zwischen einem System, das eine Tonne Wasser, und einem solchen, das nur einige Tropfen Wasser enthält, zu unterscheiden.

Ein wichtiges Charakteristikum von Phasengleichgewichten ist, daß sie unabhängig von den Mengenverhältnissen der anwesenden Phasen sind*. So hängt der Dampfdruck des Wassers über flüssigem Wasser nicht vom Volumen des Gefäßes oder davon ab, ob wenige Milliliter oder viele Liter Wasser im Gleichgewicht mit der Dampfphase stehen. In ähnlicher Weise ist die Konzentration einer gesättigten Salzlösung in Wasser eine festgelegte und definierte Größe, unabhängig davon, ob ein kleiner oder großer Überschuß an ungelöstem Salz vorhanden ist.

Bei der Diskussion der Phasengleichgewichte brauchen wir daher die extensiven Größen, die die Masse der Phasen ausdrücken, nicht zu berücksichtigen. Wir betrachten also lediglich die intensiven Größen, meist die Temperatur und den Druck. Unter diesen Variablen mag eine bestimmte Anzahl unabhängig voneinander variiert werden; der Rest ist durch die für die unabhängigen Variablen gewählten Zahlenwerte und durch die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen festgelegt. Die Zahl der Zustandsgrößen, die ohne eine Änderung der Anzahl der Phasen unabhängig voneinander variiert werden können, nennt man die *Zahl der Freiheiten* (die *Varianz*) des Systems.

Als Beispiel wollen wir eine bestimmte Menge eines reinen Gases betrachten. Den Zustand des Systems können wir vollständig durch die Angabe zweier der drei Variablen Druck, Temperatur und Dichte (oder Volumen) spezifizieren. Aus den Zahlenwerten von zweien dieser drei Größen können wir den Zahlenwert für die dritte berechnen. Dies wäre also ein System mit zwei Freiheiten oder ein *bivariantes* System.

Im System Wasser/Wasserdampf müssen wir nur eine Variable angeben, um den Zustand festzulegen. Bei einer gegebenen Temperatur entwickelt festes oder flüssiges Wasser, das im Gleichgewicht mit Wasserdampf steht, einen bestimmten Dampfdruck. Desgleichen legt man die Temperatur durch freie Wahl des Dampfdruckes fest. Dieses System hat also nur eine Freiheit, es ist *univariant*.

* Diese Feststellung wird im nächsten Kapitel bewiesen. Sie gilt nur, solange Änderungen in den Grenzflächen keine Rolle spielen.

4. Allgemeine Theorie des Gleichgewichts: Das chemische Potential

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck führt jede spontane Änderung in einem System von einem Zustand höherer freier Enthalpie G_1 zu einem Zustand niedriger freier Enthalpie G_2 . Aus diesem Grund erschien es ganz natürlich, die freie Enthalpie G als ein thermodynamisches Potential aufzufassen; jede spontane Änderung wäre dann ein Übergang von einem Zustand höheren zu einem Zustand niedrigeren Potentials. Die Wahl von G als Potentialfunktion ergibt sich aus der Bedingung konstanter Temperatur und konstanten Drucks. Hielte man T und V konstant, dann würde die HELMHOLTZsche freie Energie A die angemessene Potentialfunktion sein. Entsprechendes gälte für H , wenn P und S konstant gehalten würden.

Wenn ein System in einer bestimmten Phase mehr als eine Komponente enthält, dann können wir seinen Zustand nicht spezifizieren, ohne die *Zusammensetzung* dieser Phase in irgendeiner Weise anzugeben. Zusätzlich zu P , V und T müssen wir also weitere Variable einführen, die ein Maß für die Menge an verschiedenen chemischen Bestandteilen im System darstellen. Wir wählen wie üblich das Mol als chemische Mengenangabe; die Symbole $n_1, n_2, n_3 \dots n_i$ stellen die *Anzahl der Mole* der Komponenten 1, 2, 3 ... i in der uns interessierenden Phase dar.

Hieraus folgt, daß jede thermodynamische Funktion nicht nur von P , V und T , sondern auch von den Molzahlen abhängt. Es ist also

$$U = U(V, T, n_i); \quad G = G(P, T, n_i), \quad \text{usw.}$$

Ein vollständiges Differential, z. B. für die freie Enthalpie, hat also die folgende Form:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad [6.1]$$

Nach [3.41] ist für jedes System konstanter Zusammensetzung ($dn_i = 0$) $dG = VdP - SdT$. Für [6.1] können wir daher schreiben:

$$dG = VdP - SdT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad [6.2]$$

Der Koeffizient $(\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j}$ wurde von GIBBS eingeführt. Er nannte ihn das *chemische Potential* und gab ihm das Symbol μ_i . Es ist also definitionsgemäß:

$$\mu_i := \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad [6.3]$$

Dieser Ausdruck bedeutet die Änderung der freien Enthalpie eines Systems oder einer Phase bei einer Änderung der Molzahl der Komponente i ; hierbei werden

T , P und die Molzahlen aller anderen Komponenten konstant gehalten. [6.2] kann nun folgendermaßen geschrieben werden:

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{GIBBSsche Fundamentalgleichung}) \quad [6.4a]$$

Analog gilt

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad [6.4b]$$

Gleichungen wie [6.4], die die Änderung einer thermodynamischen Funktion mit der Anzahl der Mole der verschiedenen Komponenten beschreiben, gelten für ein *offenes System*. In einem solchen System können wir die Menge jeder Komponente i durch die Zugabe oder Wegnahme von dn_i dieser Komponente ändern. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck wird aus [6.4]:

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (T, P \text{ konstant}) \quad [6.5]$$

Eine Gleichung wie diese ließe sich auf jede Phase eines Systems aus mehreren Phasen anwenden; die Masse dn_i würde dann von der einen in die andere Phase transportiert. Wenn wir die Phase als *geschlossen* betrachten, wenn also kein Massentransport über ihre Grenzen hinweg stattfinden kann, gilt [3.41]. Wir erhalten:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (T, P \text{ konstant; geschlossene Phase}) \quad [6.6]$$

Wir könnten natürlich auch das gesamte System aus mehreren Phasen als geschlossen betrachten. Dann gilt die Beziehung:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\gamma dn_i^\gamma + \dots = 0 \quad [6.7]$$

Hier symbolisieren $\alpha, \beta, \gamma \dots$ die verschiedenen Phasen. In diesem System können wir Komponenten beliebig über Phasengrenzen hinweg transportieren; das System als Ganzes kann jedoch weder an Masse zunehmen noch an Masse verlieren.

Andere Aspekte und Anwendungen des chemischen Potentials sollen im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Zunächst aber wollen wir die neue Funktion μ dazu verwenden, um der GIBBSschen Ableitung des *Phasengesetzes* folgen zu können. GIBBS nannte dieses Gesetz ursprünglich die »Phasenregel«; sie ist das grundlegende Gesetz für Phasengleichgewichte.

5. Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen Phasen

In einem System aus mehreren Phasen gelten bestimmte thermodynamische Bedingungen für die Existenz eines Gleichgewichts.

Voraussetzung für ein *thermisches Gleichgewicht* ist, daß die Temperatur aller Phasen gleich ist. Wäre dies nicht der Fall, dann flösse Wärme von einer Phase zur anderen. Diese intuitiv erkannte Bedingung kann durch die Betrachtung zweier Phasen α und β bei den Temperaturen T^α und T^β bewiesen werden. Die Gleichgewichtsbedingung für konstantes Volumen und konstante Zusammensetzung ist $\delta S = 0$ [3.28]. S^α und S^β seien die Entropien dieser beiden Phasen. Wir wollen nun annehmen, daß im Gleichgewicht eine virtuelle Wärmemenge δq von α nach β übertragen werde. Dann wäre:

$$\delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta = 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{\delta q}{T^\alpha} + \frac{\delta q}{T^\beta} = 0$$

Hieraus folgt:

$$T^\alpha = T^\beta \quad [6.8]$$

Die Voraussetzung für *mechanisches Gleichgewicht* ist, daß der Druck in allen Phasen gleich ist. Wäre das nicht der Fall, dann würde sich eine Phase auf Kosten der anderen ausdehnen. Diese Voraussetzung läßt sich aus der für konstantes Gesamtvolumen und konstante Temperatur geltenden Gleichgewichtsbedingung ableiten: $dA = 0$. Wenn sich eine Phase um den virtuellen Volumenbruchteil δV in eine andere Phase hinein ausdehnt, gilt:

$$\begin{aligned} \delta A &= P^\alpha \delta V - P^\beta \delta V = 0 \\ P^\alpha &= P^\beta \end{aligned} \quad [6.9]$$

Zusätzlich zu den Bedingungen [6.8] und [6.9] brauchen wir aber noch eine weitere Bedingung für das *chemische Gleichgewicht*. Wir wollen ein System aus den Phasen α und β betrachten, das bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gehalten wird. Mit n_i^α und n_i^β bezeichnen wir die Anzahl der Mole einer bestimmten Komponente i in den beiden Phasen. Für die Gleichgewichtsbedingung $\delta G = 0$ gilt dann nach [3.36]:

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = 0 \quad [6.10]$$

Durch einen bestimmten virtuellen Vorgang (chemische Reaktion oder Änderung des Aggregatzustandes) sollen nun δn_i Mole (der Komponente i) der Phase α entnommen und der Phase β zugeführt werden. Durch Verwendung von [6.7] erhält [6.10] die folgende Form:

$$\begin{aligned} \delta G &= \mu_i^\alpha \delta n_i + \mu_i^\beta \delta n_i = 0 \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta \end{aligned} \quad [6.11]$$

Dies ist die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für den Stofftransport zwischen verschiedenen Phasen in einem geschlossenen System; sie gilt auch für das che-

mische Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen. Für eine beliebige Komponente i im System muß das chemische Potential μ_i für jede Phase gleich sein, wenn das System im Gleichgewicht steht (T und P konstant).

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Vergleich zwischen den verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen.

<i>extensive Größe</i>	<i>intensive Größe</i>	<i>Gleichgewichtsbedingung</i>
S	T	$T^\alpha = T^\beta$
V	P	$P^\alpha = P^\beta$
n_i	μ_i	$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

6. Das Phasengesetz

In den Jahren 1875/76 veröffentlichte JOSIAH WILLARD GIBBS, Professor für mathematische Physik an der Yale-Universität, in den *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* eine Reihe von Arbeiten mit dem Titel »On the Equilibrium of Heterogeneous Substances«. Mit diesen Arbeiten legte GIBBS die Grundlagen der Wissenschaft heterogener Gleichgewichte.

Das GIBBSsche Phasengesetz liefert eine allgemeine Beziehung zwischen den Freiheiten f eines Systems, der Zahl seiner (untereinander in Gleichgewicht stehenden) Phasen p und der Zahl seiner Komponenten c . Es läßt sich streng ableiten.

Unter den Freiheiten eines Mehrphasensystems (6-3) verstehen wir die Zahl der Zustandsvariablen, die geändert werden können, ohne daß in diesem System sich die Zahl der Phasen ändert.

In einem geschlossenen heterogenen System, in dem unter den s Stoffen keine chemischen Reaktionen stattfinden können, bleibt nicht nur die Gesamtmasse des Systems, sondern auch die Menge jedes einzelnen Stoffes i erhalten. Die Gleichgewichtsbedingung für ein solches System lautet:

$$dG = 0$$

mit den Nebenbedingungen

$$dT = 0, dP = 0, dn_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, s)$$

Jede Phase sei durch den Druck P , die Temperatur T und die Molenbrüche $X_1 \dots X_s$ definiert; wir sehen also von anderen Zustandsvariablen (Stärke des elektrischen, magnetischen oder Schwerfelds und dergleichen) ab. Für jede Phase gilt außerdem

$$\sum_{i=1}^s X_i = 1 \quad [6.12]$$

Für ein System aus p Phasen gibt es p derartige Gleichungen; diese legen die Zusammensetzung jeder Phase fest. Das System enthalte s definierte Stoffe; diese verteilen sich auf jede Phase des Systems. Mit $s - 1$ Molenbrüchen können wir den Molenbruch des letzten Stoffs für jede Phase berechnen. Eine einzelne Phase ist also (mit den Variablen X_i, P, T) durch $(s - 1) + 2$ Bestimmungsgrößen definiert, p Phasen sind es durch $p(s - 1) + 2$ Bestimmungsgrößen.

(Das additive Glied ergibt sich aus der Forderung, daß im Gleichgewicht P und T für alle Phasen gleich sein müssen.)

Eine weitere Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht in einem Mehrphasensystem aus mehreren Stoffen war, daß das chemische Potential jedes beliebigen Stoffes in allen Phasen gleich sei:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma \dots \quad [6.13]$$

Für einen einzelnen Stoff, der sich auf p Phasen verteilt, existieren $p - 1$ Gleichgewichtsbedingungen (jedes Gleichheitszeichen symbolisiert eine Bedingung); dies sind für s Stoffe $s(p - 1)$ Gleichgewichtsbedingungen.

Wir verlangen nun, daß die Zahl der Phasen im System unveränderlich sei. Wir können dann die $p(s - 1) + 2$ Bestimmungsgrößen nicht alle frei wählen; es müssen ja zugleich $s(p - 1)$ Gleichgewichtsbedingungen erfüllt werden. Wir können also nur über die Differenz

$$f = p(s - 1) + 2 - s(p - 1) = s - p + 2 \quad [6.14]$$

der Bestimmungsgrößen verfügen. ($f \triangleq$ Zahl der Freiheiten oder Varianz des Systems.)

Lassen wir chemische Reaktionen im System zu, dann vergrößert sich die Zahl der Gleichgewichtsbedingungen; jeder chemischen Reaktion entspricht ja ein chemisches Gleichgewicht, das durch das Massenwirkungsgesetz festgelegt ist. Wenn wir die Zahl der durch chemische Reaktionen bedingten Einschränkungen* mit e bezeichnen, wird

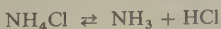
$$f = (s - e) - p + 2$$

und mit $c := s - e$

$$f = c - p + 2 \quad [6.15]$$

Dies ist das GIBBSsche Phasengesetz.

* Eine zusätzliche Einschränkung entsteht z. B. durch die Vorgabe reiner Stoffe, die stöchiometrisch reagieren:



In diesem Falle gilt für die Gasphase $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}}$.

7. Das Phasendiagramm für Einkomponentensysteme

Für $c = 1$ erhalten wir nach dem Phasengesetz $f = 3 - p$. Es sind also folgende drei Fälle möglich:

$p = 1,$	$f = 2$	bivariantes System
$p = 2,$	$f = 1$	univariantes System
$p = 3,$	$f = 0$	invariantes System

Die Höchstzahl an Freiheiten beträgt in diesem Fall 2; die Gleichgewichtsbedingungen für Einkomponentensysteme können also durch ein zweidimensionales Phasendiagramm wiedergegeben werden. Als Variable treten am häufigsten der Druck und die Temperatur auf. Wenn wir auch die Volumenänderungen im System darstellen wollen, konstruieren wir ein dreidimensionales Modell der PVT -Fläche. Jeder Punkt in dieser Fläche legt die Gleichgewichtswerte für P , V und T der Substanz fest. Üblicherweise trägt man das Molvolumen (V_m) oder das Volumen je Gramm (v) ab.

Abb. 6.1 zeigt eine solche PVT -Fläche für Kohlendioxid; CO_2 zieht sich beim Erstarren zusammen. Bei Stoffen wie Wasser, die sich beim Erstarren ausdehnen, neigt sich die fest-flüssig-Fläche in die entgegengesetzte Richtung.

Wir folgen nun einer Isothermen in dieser Fläche, indem wir den Druck P bei konstanter Temperatur T erhöhen. Wir beginnen beim Punkt a , der gasförmigem CO_2 bei $P = 1,013 \text{ bar}$, $T = 293,15 \text{ K}$ und $V_m = 24570 \text{ cm}^3$ entspricht. Wenn wir den Druck erhöhen, verringert sich das Volumen entlang der Linie ab , bis beim Punkt b die Kondensation von flüssigem CO_2 beginnt. An diesem Punkt beträgt der Druck $57,0 \text{ bar}$; das Molvolumen des Dampfes im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit beträgt $V_m = 230,4 \text{ cm}^3$. Das Volumen der Flüssigkeit ergibt sich aus dem Punkt c zu $V_m = 56,5 \text{ cm}^3$. Die Linie bc nennt man eine Koexistenzlinie, da sie die Punkte verbindet, bei denen sich zwei Phasen im Gleichgewicht miteinander befinden. Auf der Isothermen bei $293,15 \text{ K}$ bleibt der Druck zwischen b und c konstant ($57,0 \text{ bar}$), bis der Dampf bei c völlig in Flüssigkeit umgewandelt ist. Jeder Punkt zwischen b und c stellt einen Zweiphasenbereich dar, in dem Flüssigkeit und Dampf koexistent sind. Je nach den relativen Mengen von Flüssigkeit und Dampf kann das Volumen jeden Wert zwischen dem für den reinen Dampf (bei b) und dem für die reine Flüssigkeit (bei c) annehmen. Jenseits von c erhöhen wir den Druck auf der reinen flüssigen Phase; diese hat eine geringe Kompressibilität, so daß die Isotherme steil ansteigt, bis sie die Schmelzpunktkurve bei d schneidet. Der Schmelzdruck bei $293,15 \text{ K}$ beträgt 5014 bar . Die Dichten des flüssigen und festen CO_2 bei diesem Druck wurden noch nicht direkt gemessen. BRIDGMAN bestimmte jedoch die Volumenkontraktion ΔV_m beim Erstarren (von d nach e auf dem Diagramm) zu $3,94 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Durch eine etwas gewagte Extrapolation der Werte von HOLSER und KENNEDY können wir das Molvolumen des flüssigen CO_2 im Punkt d zu etwa 35 cm^3 abschätzen; hieraus würde sich das Molvolumen des festen CO_2 im Punkt e zu etwa 31 cm^3 ergeben. Eine weitere

Kompression wirkt sich nur noch auf das feste CO_2 aus; wir bewegen uns hierbei entlang der Linie ef (und darüber hinaus).

Abb. 6.1 zeigt auch die Projektionen der PVT -Fläche auf die PT - und PV -Ebenen. Zur Diskussion des Phasengesetzes verwendet man meist die PT -Projektion. Dieses Diagramm zeigt die Koexistenzkurven jeweils zweier Phasen. Bei VT - oder VP -Diagrammen werden solche Gleichgewichtszustände durch Flächen-

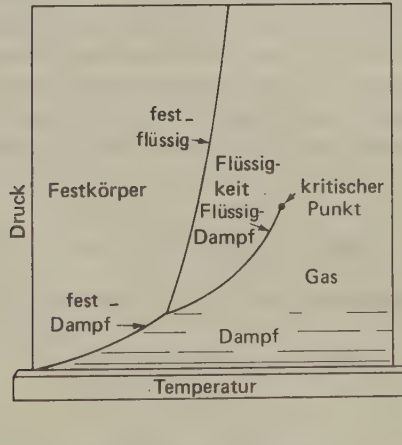
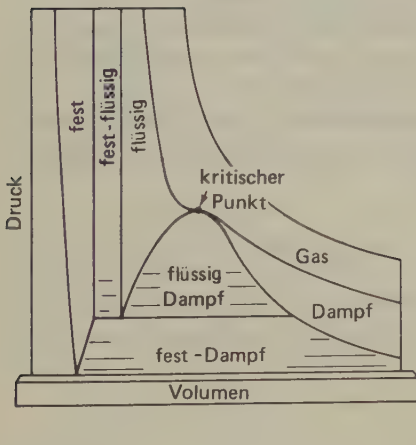
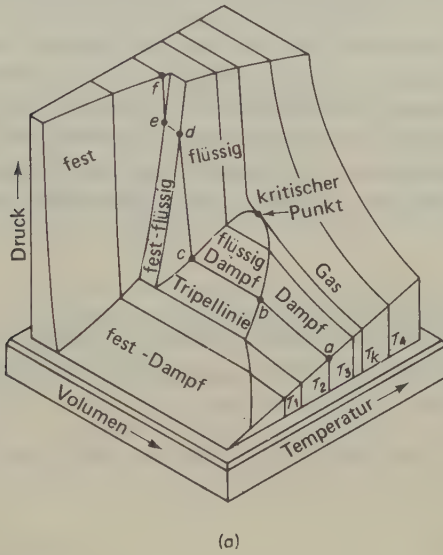


Abb. 6.1 (a) PVT -Fläche eines Stoffes, der sich beim Erstarren zusammenzieht (CO_2). (b) Projektionen der Fläche auf die PT - und PV -Ebene. (Nach F.W. Sears: *An Introduction to Thermodynamics, The Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics*; Addison-Wesley, Cambridge, Mass. 1950).

ausschnitte dargestellt, da zwei Phasen, die sich im Gleichgewicht befinden, zwar denselben Druck, nicht aber dasselbe Molvolumen besitzen.

Sehr interessant ist die Feststellung, daß festes CO_2 bei extrem hohen Drücken einen Existenzbereich hat, dessen Temperaturen weit über der kritischen Temperatur des Überganges Flüssigkeit \rightleftharpoons Dampf liegen. Diese Beobachtung führte zu einer lebhaften Debatte über die Frage, ob es für den Übergang Festkörper \rightleftharpoons Flüssigkeit überhaupt einen kritischen Punkt gibt. Die besseren Argumente scheinen jene zu haben, die einen solchen kritischen Punkt verneinen. Eines von diesen ist, daß ein Übergang vom festen in den flüssigen Zustand und umgekehrt von einer Symmetrieänderung der Struktur begleitet ist; eine Kontinuität der Zustände zwischen einer symmetrischen Kristallstruktur und einer isotropen Flüssigkeit wäre also nicht möglich. Andererseits bestehen berechtigte Zweifel daran, ob die uns geläufige (und immer noch recht unvollständige) Definition des flüssigen Zustandes auch für Stoffe unter extrem hohen Drücken gültig ist.

8. Thermodynamische Analyse eines PT -Diagramms, Ableitung der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON

Für die Änderung der freien Enthalpie in Abhängigkeit von P und T in einer einzelnen Phase gilt:

$$dG = VdP - SdT \quad [3.41]$$

Für $dP = dT = 0$ wird $dG = 0$; das System ist im Gleichgewicht.

Für eine Phasenumwandlung gilt $\Delta G = G_2 - G_1$; hierin bedeuten G_2 und G_1 die molaren freien Enthalpien des Stoffes in den beiden Phasen. Wenn diese miteinander im Gleichgewicht stehen, sind $\Delta G = 0$ und $G_2 = G_1$.

Wenn wir den Druck in einem binären Phasengleichgewicht um dP ändern, muß sich die Temperatur um dT ändern, damit sich erneut in Gleichgewicht einstellt. Mit $G_2 = G_1$ wird auch $dG_2 = dG_1$. Nun ist

$$dG_2 = V_2 dP - S_2 dT \quad \text{und} \quad dG_1 = V_1 dP - S_1 dT.$$

Damit wird

$$\begin{aligned} V_2 dP - S_2 dT &= V_1 dP - S_1 dT \\ (V_2 - V_1) dP &= (S_2 - S_1) dT \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \end{aligned} \quad [6.16]$$

Mit $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ und $\Delta G = 0$ wird $\Delta S = \Delta H/T$ und

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad [6.17]$$

Diese CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung stellt also einen Bezug her zwischen der Temperaturabhängigkeit eines Druckes, z. B. des Schmelz- oder Dampfdruckes, mit einer Enthalpie, z. B. der Schmelz- oder Verdampfungsenthalpie.

Bei Vernachlässigung der Druck- und Temperatur-Abhängigkeit von ΔH liefert die Integration:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \quad \text{und} \quad P_2 - P_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [6.18]$$

Diese Gleichung kann z. B. zur Berechnung von ΔH aus Schmelzdruckkurven oder zur Berechnung eines Schmelzpunktes bei P_2 ($T = \text{const}$) verwendet werden, wenn P_1 und ΔH_f bekannt sind.

Als Beispiel berechnen wir die Schmelztemperatur des Eises bei höheren Drücken näherungsweise. Die Dichte von $\text{H}_2\text{O}(s)$ bei 273,15 K und 101325 Pa beträgt $\rho_s = 916,8 \text{ kg m}^{-3}$, die von $\text{H}_2\text{O}(l)$ unter denselben Bedingungen $\rho_l = 999,87 \text{ kg m}^{-3}$. Hieraus berechnen wir für die Molvolumina $V_m(l) = 18,018 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ und $V_m(s) = 19,651 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Damit ist $\Delta V_m = -1,633 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Weiterhin ist unter den obigen Bedingungen $\Delta H_f = 6010 \text{ J mol}^{-1}$. Nun seien T_1 und P_1 273,15 K und 101325 Pa; P_2 sei 400 atm = $4,053 \cdot 10^7 \text{ Pa}$. Wie groß sind dann T_2 und ΔT ?

Wir schreiben gemäß [6.18] für eine Schmelzumwandlung:

$$P_2^f - P_1^f = \frac{\Delta H_f}{\Delta V_f} \ln \frac{T_2^f}{T_1^f}$$

(Im folgenden wird die Indizierung f für den Schmelzvorgang weggelassen.) Für die Schmelztemperatur beim höheren Druck erhalten wir dann

$$\begin{aligned} T_2 &= T_1 \exp \left[(P_2 - P_1) \frac{\Delta V}{\Delta H} \right] \quad \text{und} \\ T_2 &= 273,15 \exp \left(4,043 \cdot 10^7 \frac{-1,633 \cdot 10^{-6}}{6010} \right) \text{ K} \\ &= 270,2 \text{ K.} \end{aligned}$$

Die Erniedrigung der Schmelztemperatur beträgt unter diesen Bedingungen also etwa 3 K.

Für Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf schreiben wir die Clausius-Clapeyrnsche Gleichung in der Form

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v^m}{T(V_g - V_l)} \quad [6.19]$$

Da (bei $P, T = \text{const}$) das Molvolumen einer Flüssigkeit nur etwa $1/1000$ des Molvolumen des Dampfes beträgt, können wir ohne großen Fehler das Volumen der flüssigen Phase vernachlässigen; es ist dann

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v^m}{TV_g} = \frac{\Delta H_v P}{RT^2} \quad [6.20]$$

Durch Umformen erhalten wir

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{\Delta H_v^m}{RT^2}$$

und schließlich

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v^m}{RT^2} \quad [6.21]$$

Eine ähnliche Gleichung gilt in guter Näherung auch für die Sublimationsdruckkurve. Durch Umformung erhalten wir:

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v}{R} \quad [6.22]$$

Tragen wir $\ln P$ gegen T^{-1} ab, dann ergibt sich aus der Steigung $-\frac{\Delta H_v}{R}$ der Geraden die molare Verdampfungsenthalpie.

Innerhalb enger Temperaturgrenzen können wir die Verdampfungsenthalpie als konstant ansehen; die Integration liefert dann:

$$\begin{aligned} \int_{P_1}^{P_2} d \ln P &= \frac{\Delta H_v^m}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \\ \ln \frac{P_2}{P_1} &= \frac{\Delta H_v^m}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_2}^{T_1} \\ &= \frac{\Delta H_v^m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad [6.23]$$

Über einen größeren Temperaturbereich kann die Verdampfungsenthalpie nicht konstant sein. Sie muß vielmehr mit zunehmender Temperatur abnehmen und im kritischen Punkt den Wert null erreichen. Abb. 6.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Verdampfungsenthalpie des Wassers.

Einen Näherungswert für ΔH_v^m kann man oft mit der TROUTONSchen Regel (1884) erhalten:

$$\frac{\Delta H_v^m}{T_v} \approx 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad [6.24]$$

Viele unpolare Flüssigkeiten gehorchen dieser Regel recht gut. Sie entspricht der Feststellung, daß die Verdampfungsentropie für unpolare Flüssigkeiten ange-

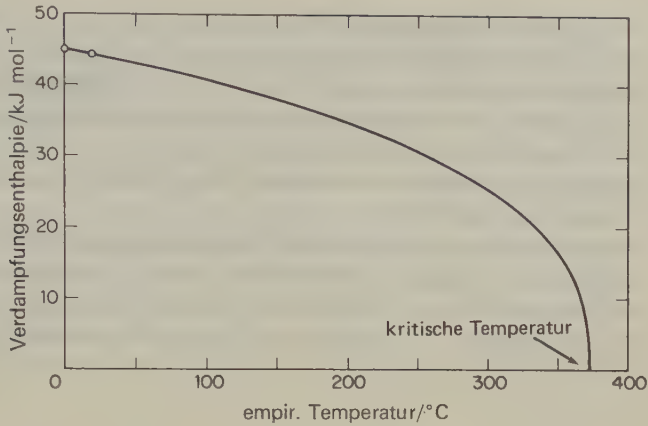


Abb. 6.2 Molare Verdampfungsenthalpie des Wassers als Funktion der Temperatur.

nähert denselben Wert hat. So hat Benzol eine Verdampfungsenthalpie von $30,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine Verdampfungstemperatur von 353 K . Dies entspricht einer Verdampfungsentropie von $87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

9. Umwandlungen zweiter Art; Helium-I und Helium-II

Die mit einer latenten Umwandlungsenthalpie verknüpften Zustandsänderungen (Schmelzen, Verdampfen usw.) nennt man *Umwandlungen 1. Art*. Bei der Umwandlungstemperatur T_t (bei konstantem Druck) sind die freien Energien der beiden Formen gleich; in der Steigung der GT -Kurve des betrachteten Stoffes tritt jedoch eine Diskontinuität auf. Da $(\partial G / \partial T)_p = -S$ ist, tritt auch in der ST -Kurve eine Unstetigkeit auf, wobei für den Entropiesprung bei T_t (Umwandlungsentropie) die folgende Beziehung gilt: $\Delta S_t = \Delta H_t / T_t$. Hierin ist ΔH_t die Umwandlungsenthalpie. Da auch die Dichten der beiden Zustände verschieden sind, ist bei T_t auch eine Volumenänderung ΔV zu beobachten.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Umwandlungen gibt es auch solche, die nicht mit einer latenten Umwandlungswärme oder einer Dichteänderung verknüpft sind (*Umwandlungen 2. Art*). Beispiele hierfür sind der Übergang bestimmter Metalle vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand am Curiepunkt, der Übergang bestimmter Metalle bei tiefen Temperaturen vom normalleitenden in einen supraleitenden Zustand und der Übergang des (flüssigen) Helium-I in superfluides Helium-II. In diesen Fällen ändert die ST -Kurve bei T_t ihre Steigung, zeigt aber keine Diskontinuität. Da $C_p = T(\partial S / \partial T)_p$ ist, muß die $C_p T$ -Kurve an einer solchen Stelle unstetig sein.

Helium zeigt bei tiefen Temperaturen einige erstaunliche Anomalitäten. Alle anderen Stoffe werden bei hinreichend niedriger Temperatur unter ihrem eigenen Dampfdruck fest. Bei jedem Erstarrungsvorgang gewinnen die Anziehungskräfte,

z. B. van-der-Waalssche Kräfte, die Oberhand über die ziellosen Temperaturbewegungen der Atome oder Molekeln: Das System erstarrt. Beim Helium sind die Anziehungskräfte (unter dem eigenen Dampfdruck) so ungewöhnlich klein, daß sie auch bei den tiefsten bisher erreichbaren Temperaturen keine Erstarrung des Systems herbeiführen; sie sind also nicht in der Lage, den Einfluß der (Schmelz-)Entropie zu überwinden. Festes Helium entsteht nur unter Anwendung höherer äußerer Drücke.

Eine andere Anomalie verrät das Phasendiagramm des ^4He (Abb. 6.3). Wenn wir entlang der Isobaren bei einem Druck von 1,013 bar die Temperatur verringern, tritt bei etwa 2 K eine Umwandlung von He-I zu He-II ein. Dies ist das einzige bekannte System, in welchem zwei flüssige Phasen desselben Stoffes koexistieren können.

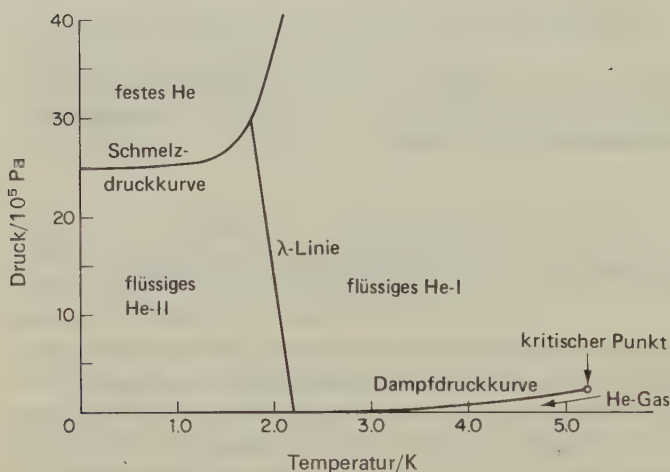


Abb. 6.3
Phasendiagramm
des ^4He .

Die Umwandlungskurve (»Koexistenzlinie«) zwischen den beiden Formen des flüssigen Heliums nennt man die λ -Kurve. Flüssiges Helium-II verhält sich, *als ob* es aus zwei Flüssigkeiten zusammengesetzt wäre, die völlig frei mischbar sind und keinerlei Viskositätskräfte untereinander entfalten. Eine der Komponenten nennt man die »normale Flüssigkeit« mit der Dichte ϱ_n ; die andere Komponente ist dann die »superfluide Flüssigkeit« mit der Dichte ϱ_s . Für die Dichte des flüssigen He-II gilt $\varrho = \varrho_n + \varrho_s$. Der Wert von ϱ_n nimmt von null bei »0 K« bis ϱ auf der λ -Kurve zu; umgekehrt nimmt ϱ_s vom Wert ϱ bei »0 K« bis null auf der λ -Kurve ab. Die superfluide Komponente hat die Viskosität $\eta = 0$. Da flüssiges He-II vollständig aus gewöhnlichen ^4He -Atomen besteht, können wir natürlich nicht annehmen, daß es zwei physikalisch verschiedene Flüssigkeiten enthält; die Eigenschaften des He-II werden jedoch mathematisch durch solch eine Modellvorstellung repräsentiert.

Der Übergang $\text{He-II} \rightleftharpoons \text{He-I}$ ist nicht von einer Umwandlungsenthalpie ΔH_i und einer Volumenänderung ΔV_i begleitet; es handelt sich also nicht um eine

gewöhnliche Umwandlung 1. Art. Wenn wir die Wärmekapazität C_V gegen T auf beiden Seiten der Umwandlungstemperatur abtragen, dann erhalten wir im λ -Punkt eine Singularität, bei der $C_V \rightarrow \infty$. (Die Form dieser Kurve ähnelt dem griechischen Buchstaben Lambda; hiervon leitet sich auch die Bezeichnung λ -Umwandlung ab.)

Nach der Klassifikation von EHRENFEST* tritt bei einer Umwandlung 2. Art ein Sprung in der $C_V T$ -Kurve auf. Wegen der logarithmischen Singularität im λ -Punkt können wir den Übergang im flüssigen Helium auch nicht als Umwandlung 2. Art betrachten; in der Tat scheint sich dieser Übergang der Ehrenfestschen Einteilung überhaupt zu entziehen.

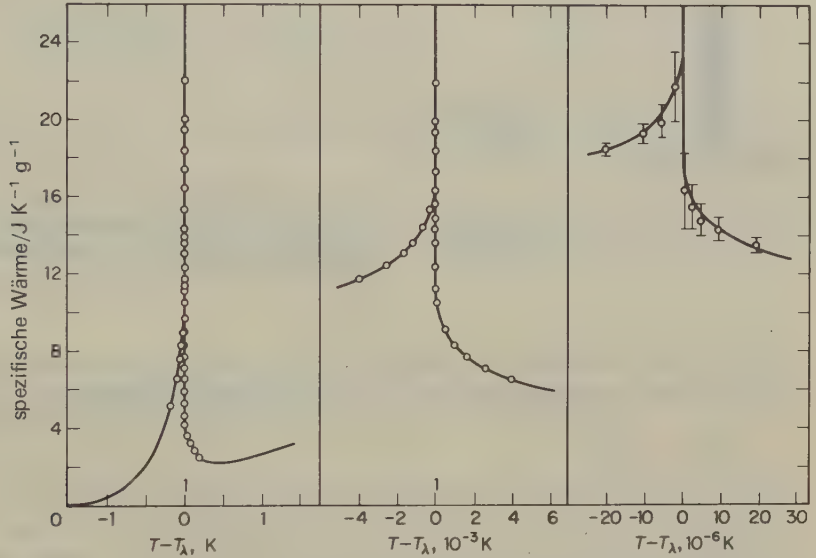


Abb. 6.4 Spezifische Wärme des flüssigen ^4He unter seinem eigenen Dampfdruck als Funktion der Differenz $T - T_\lambda$. Die Meßwerte wurden bei immer größerer Temperaturauflösung (kleiner werdendem $T - T_\lambda$) gewonnen. [Nach M. J. Buckingham und W. M. Fairbank, *Prog. Low Temp. Phys.* 3 (1961) 80.]

10. Dampfdruck und äußerer Druck

Wenn der äußere (hydrostatische) Druck auf eine Flüssigkeit erhöht wird, erhöht sich auch deren Dampfdruck. Bei diesem Vorgang werden, bildhaft gesehen, Molekeln aus der Flüssigkeit in die Gasphase gedrückt. Abb. 6.5 zeigt eine idealisierte Anordnung mit einem Kolben, der durchlässig ist für den Dampf,

* Siehe z. B. M. ZEMANSKI, *Heat and Thermodynamics* (5. Aufl.), McGraw-Hill, New York 1968.

jedoch undurchlässig für die Flüssigkeit. Durch diesen Kolben läßt sich unmittelbar auf die Flüssigkeit ein hydrostatischer Druck ausüben. Die thermodynamische Behandlung dieses Problems stammt von GIBBS. Wir beziehen uns wiederum auf [6.17] und auf die Gleichgewichtsbedingung $\mu^g = \mu^l$. Bei konstanter Temperatur brauchen wir nur den zweiten Term in [6.17] zu berücksichtigen und erhalten hierbei:

$$dP^g \left(\frac{\partial \mu^g}{\partial P} \right)_T = dP^l \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial P} \right)_T \quad [6.25]$$

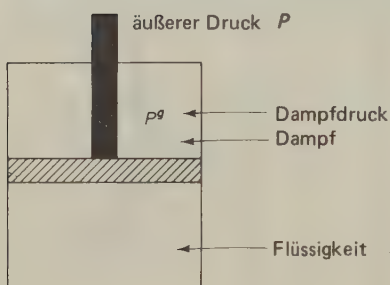


Abb. 6.5 Idealisierte Anordnung für die Ausübung von äußerem Druck auf eine Flüssigkeit durch einen Stempel, der für den Dampf der Flüssigkeit durchlässig ist.

Nach [3.49] ist $(\partial G / \partial P)_T = V_m$, dem Molvolumen einer reinen Substanz. Durch diese Substitution erhalten wir aus [6.25] die Gibbssche Gleichung:

$$V_m^g dP^g = V_m^l dP^l$$

oder

$$\frac{dP^g}{dP^l} = \frac{V_m^l}{V_m^g} \quad [6.26]$$

Wenn sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält, ist $V_m^g = RT/P^g$, und [6.26] erhält die folgende Form:

$$\frac{d \ln P^g}{dP^l} = \frac{V_m^l}{RT} \quad [6.27]$$

Das Molvolumen von Flüssigkeiten ändert sich nur wenig mit dem Druck; wir können also die Größe V_m^l bei der Integration von [6.27] als konstant ansehen:

$$\ln \frac{P_1^g}{P_2^g} = \frac{V_m^l (P_1^l - P_2^l)}{RT} \quad [6.28]$$

Zur Nachprüfung dieser Gleichung müssen wir den Dampfdruck der Flüssigkeit unter dem Einfluß eines äußeren hydrostatischen Druckes messen. Dies könnte

grundsätzlich auf zwei Weisen geschehen: mit einer Atmosphäre eines inerten Gases oder mit einer ideal-semipermeablen Membran. In der Praxis ist zu berücksichtigen, daß sich auch chemisch indifferente Gase in der Flüssigkeit lösen können und daß reale Membranen nicht ideal-semipermeabel sind. Die Vorstellung einer ideal-semipermeablen Membran findet auch bei der theoretischen Ableitung des osmotischen Druckes Verwendung (7-15).

Als Beispiel für die Anwendung von [6.28] wollen wir den Dampfdruck von Quecksilber unter einem äußeren Druck von $1,013 \cdot 10^8$ Pa bei 373,2 K berechnen. Die Dichte des Quecksilbers beträgt bei 373,2 K unter $1,013 \cdot 10^5$ Pa $1,335 \cdot 10^4$ kg. Es ist also:

$$\frac{M}{\rho} = \frac{0,2006}{1,335 \cdot 10^4} \text{ m}^3 = 1,5026 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

und

$$\ln \frac{P_1^g}{P_2^g} = \frac{V_m^l(P_1^l - P_2^l)}{RT} = \frac{1,5026 \cdot 10^{-5} (1,013 \cdot 10^8 - 1,013 \cdot 10^5)}{8,314 \cdot 373,2} = 0,4901$$

Hieraus berechnet sich $P_1^g/P_2^g = 1,632$. Der Dampfdruck des Quecksilbers bei $1,013 \cdot 10^5$ Pa beträgt 36,4 Pa; der berechnete Dampfdruck bei $1,013 \cdot 10^8$ Pa beträgt demnach 59,5 Pa.

11. Statistische Theorie der Phasenumwandlungen

Eines der schwierigsten und zugleich faszinierendsten Probleme der heutigen theoretischen Chemie ist die Ableitung einer quantitativen Theorie für Zustandsänderungen. Die auf Phasenumwandlungen anwendbaren thermodynamischen Beziehungen sind völlig klar, liefern aber für die Zahlenwerte der Schmelzpunkte, Siedepunkte, kritischen Konstanten, Umwandlungsenthalpien und anderen Größen dieser Art keine Erklärung auf der Basis der molekularen Wechselwirkungskräfte und der statistischen Eigenschaften der molekularen Gesamtheit. Ein System geht bei einer isobaren Phasenumwandlung, ganz allgemein ausgedrückt, von einem Zustand niedriger Enthalpie H und Entropie S in einen Zustand mit höherem H und S über; die Differenzen dieser Größen bezeichnen wir mit ΔH_i und ΔS_i . Im Gleichgewicht gilt bei konstantem T und P :

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T \Delta S$$

und damit

$$\Delta S_i = \Delta H_i / T_i$$

Der Übergang in einen Zustand höherer Energie ist eng verknüpft mit einer Abnahme der molekularen Ordnung, also mit einer Zunahme der Entropie des Sy-

stems. Im Gleichgewicht halten sich die beiden treibenden Kräfte genau die Waage, so daß die molare freie Enthalpie der Phasen α und β gleich wird: $G_m^\alpha = G_m^\beta$. Die Veränderung der freien Enthalpie bei einer typischen Umwandlung 1. Art, dem Schmelzen eines Kristalls, zeigt Abb. 6.6. Der Übergangspunkt ist durch einen scharfen Knick in der Steigung der GP -Kurve gekennzeichnet. Die Funktion $G(P)$ besitzt also an der Stelle der Phasenumwandlung einen *singulären Punkt*. Die statistisch-thermodynamische Behandlung von Phasenumwandlungen geschieht in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird eine Funktion für die potentielle Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekeln, Atomen oder Ionen im System aufgestellt. Im Prinzip lassen sich diese potentiellen Energien quantenmechanisch berechnen. Eine solche Berechnung ist jedoch meist zu schwierig, weshalb man die Potentialfunktionen oft mit empirischen Daten erstellt. Beispiele hierfür sind die LENNARD-JONES-Potentiale bei nichtidealen Gasen. Ein solches Lennard-Jones-Potential liefert uns eine einfache Beziehung für die Wechselwirkung zwischen Molekelpaaren (dies gilt natürlich auch für Paare von Atomen oder Ionen).

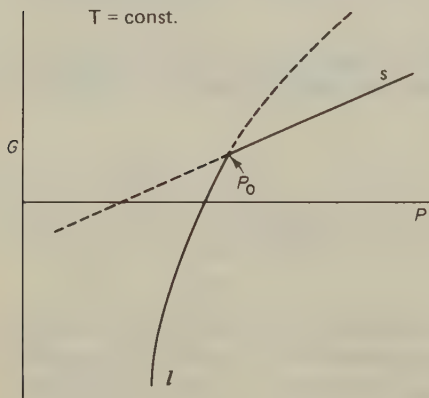


Abb. 6.6 Gibbs'sche freie Energie als Funktion des Drucks (bei konstantem T) für einen Schmelzvorgang. Die durchgehende Linie stellt die freie Enthalpie der stabilen, die gestrichelte Linie die extrapolierten Werte von G für die jeweilige metastabile Phase dar. Der Punkt P_0 repräsentiert den Schmelzdruck des Kristalls bei der Temperatur T .

Die Annahme von Wechselwirkungskräften zwischen Molekelpaaren stellt nur eine erste Näherung dar, die für Teilchen in dichteren Medien nicht mehr gilt. In Flüssigkeiten oder in Gasen bei höherem Druck wird die Wechselwirkungsenergie zwischen den Spezies i und j durch die Gegenwart anderer Teilchen k, l, \dots modifiziert. Die Potentiale werden also komplizierte Funktionen verschiedener zwischenmolekularer Abstände. Wir begegnen hier einem *Vielkörperproblem* mit all seinen mathematischen Schwierigkeiten. Eine besonders in der Theorie des festen Zustandes auftretende Schwierigkeit ist, daß sich die Energie des Systems nicht immer durch die Wechselwirkungsenergie zwischen definierten Teilchen ausdrücken läßt. In vielen Fällen müssen wir *kollektive Wechselwirkungen* annehmen, die sich über das gesamte System erstrecken. In der Theorie der Metalle z. B. wirken die Elektronen kollektiv als eine Art negativ geladenes Plasma und nicht als individuelle Teilchen.

Der zweite Schritt bei der theoretischen Behandlung von Phasenumwandlungen ist die Berechnung einer Zustandssumme für das System aus wechselwirkenden Teilchen; wenn die Funktion korrekt ist, müssen sich mit ihr Phasenumwandlungen

gen vorhersagen lassen. Ein Beispiel für eine solche statistische Behandlung ist die Arbeit von JOSEPH MAYER über die Theorie der Kondensation. Er konnte zeigen, daß die Funktion $G(P, T)$ unterhalb einer bestimmten Temperatur notwendigerweise eine Singularität besitzt, wenn der Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie sowohl einen anziehenden als auch einen abstoßenden Term enthält. Diese Singularität konnte dann als die kritische Temperatur T_c identifiziert werden.

Wir können sogar die einfache VAN-DER-WAALSSsche Gleichung benutzen, um die Phasenumwandlung Dampf \rightleftharpoons Flüssigkeit anzuzeigen. Wir erinnern uns daran, daß die van-der-Waalssche Funktion im Zweiphasenbereich ein Maximum und ein Minimum besitzt (Abb. 6.7). Wir mögen diesen eigentümlichen Verlauf als den verzweiferten Versuch der van-der-Waalsschen Kurve in diesem Bereich auffassen, einen Phasenübergang darzustellen; die Abschnitte der Kurve, für die $(\partial P/\partial V)_T > 0$ ist (Zunahme des Drucks bei Expansion), besitzen natürlich keine physikalische Realität. Das van-der-Waalssche Modell ist also viel zu einfach, um die scharfen Diskontinuitäten eines Phasenübergangs wiedergeben zu können. Dennoch finden wir die Endpunkte des Zweiphasenbereichs durch die Bedingung, daß die schraffierte Fläche über der Verbindungslinie AB gleich der entsprechenden Fläche unterhalb der Verbindungslinie sein muß. Diese Bedingung ergibt sich einfach aus der Gleichheit der freien Enthalpie für Flüssigkeit und Dampf, die sich im Gleichgewicht befinden:

$$G^g = G^l$$

oder

$$\Delta G = G^g - G^l = 0$$

Nun ist auch

$$\Delta G = \int_l^g V dP$$

Durch Anwendung der Regel für partielle Integration erhalten wir:

$$\int_l^g V dP = P_{\text{eq}}(V^g - V^l) - \int_l^g P dV = 0$$

Hier ist P_{eq} der Gleichgewichtsdruck für das System aus Flüssigkeit und Dampf. Abb. 6.7 zeigt, daß dieser Ausdruck gerade der Differenz zwischen den beiden schraffierten Flächen in der van-der-Waalsschen Kurve entspricht, mit anderen Worten: Die Flächen oberhalb und unterhalb der Verbindungslinie sind gleich. Es ist $A = -k T \ln Z$ und $G := A + PV$; die Singularität in der Funktion der freien Energie im Übergangspunkt entspricht also einer Singularität in der Verteilungsfunktion Z [5.36].

Die mathematische Schwierigkeit bei der Behandlung eines Phasenübergangs konzentriert sich auf die Frage, wie eine augenscheinlich kontinuierliche Funk-

tion wie Z plötzlich eine Singularität erfahren kann. Wenn Z nämlich einfach die Summe über einer begrenzten Anzahl \mathcal{N} von Exponentialausdrücken wäre, $Z = \sum e^{-E_i/kT}$, dann würde diese Funktion in der Tat niemals zu einer solchen Singularität führen. Dieses wichtige Theorem wurde von VAN HOVE bewiesen. Nur wenn wir in unserer statistisch-mechanischen Formulierung der thermodynamischen Funktionen an die Grenze $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ gehen, hier also:

$$A = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \left[-kT \ln \sum_{i=0}^{\mathcal{N}} e^{-E_i/kT} \right]$$

tritt die mathematische Möglichkeit einer Phasenumwandlung auf. Eine Phasenumwandlung ist ein *kooperatives Phänomen*. Wenn ein kleiner Bereich in einem Kristall schmilzt, dann breitet sich bei weiterer Energiezufuhr der Bereich der Unordnung »wie ein Waldbrand« im gesamten Kristall aus, so daß selbst der zu einem bestimmten kleinen Bereich am weitesten entfernte Teil des Systems zum thermodynamischen Zustand des Systems in eben jenem kleinen Bereich beiträgt. Der Ordnungszustand des Systems ändert sich plötzlich und scharf, eben weil es sich um eine kooperative Eigenschaft des gesamten Systems handelt.

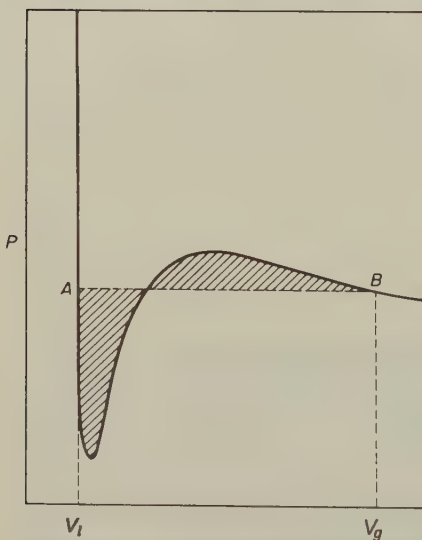


Abb. 6.7 Berechnung der Phasenumwandlung Flüssigkeit \leftrightarrow Dampf durch die van-der-Waals-Gleichung. Die hier gezeigte Isotherme ist die von CO_2 bei 253 K. Die Punkte A und B sind durch die Bedingung festgelegt, daß die beiden schraffierten Flächen gleich sein müssen.

Die theoretische Behandlung des Kondensationsvorganges durch Mayer geschah auf der Basis der Theorie imperfekter Gase. Das Problem der Phasenübergänge läßt sich jedoch auch so behandeln, daß man von einem Modell des festen Zustandes ausgeht, in welchem die Molekeln sich an festen Gitterplätzen befinden. Solche Gittermodelle wurden auch auf Flüssigkeiten, ja selbst auf Gase angewandt. Die statistische Mechanik, entschlossen, ein mathematisches Modell zu finden,

hat selbst dem Modell des »eindimensionalen Gassitters« beträchtliche Aufmerksamkeit gewidmet. Das grundlegende Modell für alle diese Gittertheorien wurde ursprünglich von E. ISING bei der Behandlung des Ferromagnetismus geliefert*.

Ein zweidimensionales Isingmodell zeigt Abb.6.8. Die Pfeile in (b) stellen die Richtung von Elektronenspins dar. Das Isingsche Problem bestand nun darin, aus einem vorgegebenen Gesetz für die Wechselwirkung zwischen den kleinen Magneten die Magnetisierung des Systems als Funktion von T abzuleiten. Hier sehen wir wieder, daß es bei der Berechnung der Zahl von Konfigurationen für jeden Satz von Spinzuständen ein kombinatorisches Problem gibt. Die Entropie bei der Desorientierung der Spins konkurriert mit der Anziehungsenergie der Elementarmagnete. Deshalb muß eine Temperatur T existieren, bei der ein Übergang vom geordneten (magnetisierten) zum ungeordneten (demagnetisierten) Zustand stattfindet.

In Kapitel 11 werden wir bei der Ableitung der Isothermen für die Adsorption eines Gases an die Gitterplätze einer festen Oberfläche eine Lösung des eindimensionalen Isingproblems geben. Eine eindimensionale Behandlung führt uns allerdings nicht zu einem Phasenübergang, da in diesem Fall keine Ordnung über einen größeren Bereich möglich ist. Das Phänomen eines Phasenüberganges taucht zuerst beim zweidimensionalen Problem auf. Die mathematische Lösung wurde

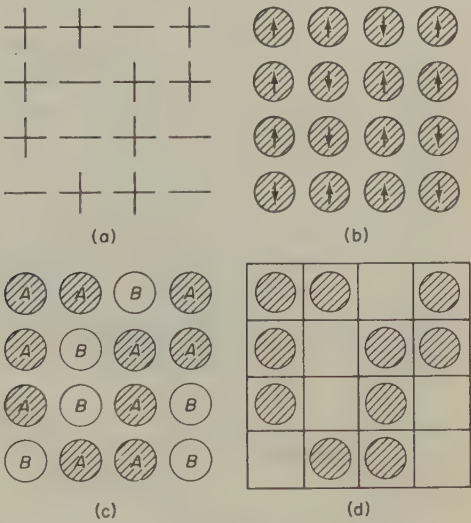


Abb. 6.8 Gittermodell nach Ising. Die Konfiguration (a) kann bedeuten: (b) eine bestimmte Anordnung von Spins, (c) eine Anordnung von Atomen in einer binären Legierung, (d) die Konfiguration eines »Gassitters«. (Nach J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, 1964).

von LARS ONSAGER 1944 für den Fall $X_A = X_B = \frac{1}{2}$ (gleiche Zahl von positiven und negativen Spins) gegeben. Trotz intensiver Bemühungen durch theoretische Chemiker und Mathematiker wurde das dreidimensionale Problem noch nicht gelöst. Falls sich eine Lösung erzielen ließe, dann würde dies sehr wahrscheinlich

* Z. Physik 31 (1925) 223.

rhombischer und monokliner Schwefel sowie Schwefeldampf koexistieren. Da wir drei Phasen und eine Komponente haben, gilt nach dem Phasengesetz: $f = c - p + 2 = 3 - 3 = 0$; bei B ist das System also invariant. Am Tripelpunkt herrscht ein Druck von 1,33 Pa und eine Temperatur von 368,7 K.

Die Dichte des monoklinen Schwefels ist geringer als die des rhombischen, die Umwandlungstemperatur ($S_r \rightarrow S_m$) nimmt also gleichsinnig mit dem Druck zu. Monokliner Schwefel schmilzt unter seinem eigenen Dampfdruck von 3,33 Pa bei 393,2 K (E im Diagramm). Die Dampfdruckkurve des flüssigen Schwefels reicht von E bis zum kritischen Punkt F . Ebenfalls von E aus geht die Schmelzdruckkurve ED des monoklinen Schwefels. Die Dichte des flüssigen ist geringer als die des monoklinen Schwefels; dies ist für fest-flüssig-Umwandlungen der Normalfall. Die Kurve ED neigt sich also nach rechts. Der Punkt E ist ein weiterer Tripelpunkt, in dem monokliner, flüssiger und dampfförmiger Schwefel im Gleichgewicht stehen.

Die Steigung der Kurve BD ist größer als die von ED , beide Kurven treffen sich im Punkt D . Dies ist der dritte Tripelpunkt in diesem Diagramm; er symbolisiert die Koexistenz von rhombischem, monoklinem und flüssigem Schwefel. Bei D herrscht eine Temperatur von 428 K und ein Druck von 130,7 MPa (1307 bar). Bei noch höheren Drücken stellt der rhombische Schwefel wieder die stabile Modifikation dar: DG ist die Schmelzdruckkurve des rhombischen Schwefels in diesem Hochdruckbereich. Der monokline Schwefel stellt nur in dem Bereich BED die stabile Modifikation dar.

Außer den stabilen Gleichgewichten (durchgezogene Linien) lassen sich einige metastabile Gleichgewichte leicht beobachten. Bei schnellem Erhitzen findet der rhombische Schwefel keine Zeit zur Umlagerung; er überschreitet also den Punkt B ohne enantiomorphe Umwandlung. Der so über den Umwandlungspunkt hinweggerettete rhombische Schwefel schmilzt bei 387 K (Punkt H). Das Kurvenstück EH stellt die Dampfdruckkurve des metastabilen, unterkühlten flüssigen Schwefels dar. Von H nach D erstreckt sich die Schmelzdruckkurve des metastabilen rhombischen Schwefels. H ist ein metastabiler Tripelpunkt; in ihm sind rhombischer, flüssiger und dampfförmiger Schwefel koexistent.

Zwischen festen Phasen stellt sich das Gleichgewicht nur sehr langsam ein. Alle diese metastabilen Gleichgewichte lassen sich daher ziemlich leicht untersuchen.

13. Untersuchungen bei hohen Drücken

Unsere Einstellung zur physikalischen Welt wird durch die Größenordnungen bestimmt, die unsere irdische Umgebung liefert. Wir neigen z. B. dazu, Drücke oder Temperaturen mit dem Luftdruck von 1 bar und der Temperatur von 293 K zu vergleichen, – ungeachtet der Tatsache, daß fast die ganze Materie des Universums unter Bedingungen vorliegt, die von diesen extrem abweichen. Unsere Erde ist bestimmt kein besonders großer Himmelskörper, und dennoch herrscht in ihrem Zentrum ein Druck von etwa 4000 kbar ($4 \cdot 10^{11}$ Pa). Bei einem solchen

Druck zeigen alle Stoffe Eigenschaften, die von den uns vertrauten Eigenschaften stark abweichen. Noch extremer werden die Verhältnisse, wenn wir uns Fixsternen zuwenden. Im Zentrum eines verhältnismäßig kleinen unter diesen, nämlich unserer Sonne, herrscht ein Druck von etwa 10^7 kbar (10^{15} Pa).

Die Pionierarbeit von GUSTAV TAMMANN über Messungen bei hohen Drücken wurde durch P. W. BRIDGMAN und seine Mitarbeiter an der Harvard-Universität fortgesetzt und beträchtlich erweitert. Es wurden Drücke bis zu 400 kbar erreicht und Methoden entwickelt, die die Messung von Stoffeigenschaften bis zu Drücken von 100 kbar erlauben*. Solch hohe Drücke ließen sich nur durch die Konstruktion von Druckbehältern aus Speziallegierungen wie »Carboly« (Wolframcarbid, eingebettet in Kobalt) erzielen. Bei der Mehrkammertechnik wird der Behälter für die zu untersuchende Substanz in einen weiteren Behälter eingeschlossen. Anschließend wird der innere Behälter sowohl von innen als auch von außen unter

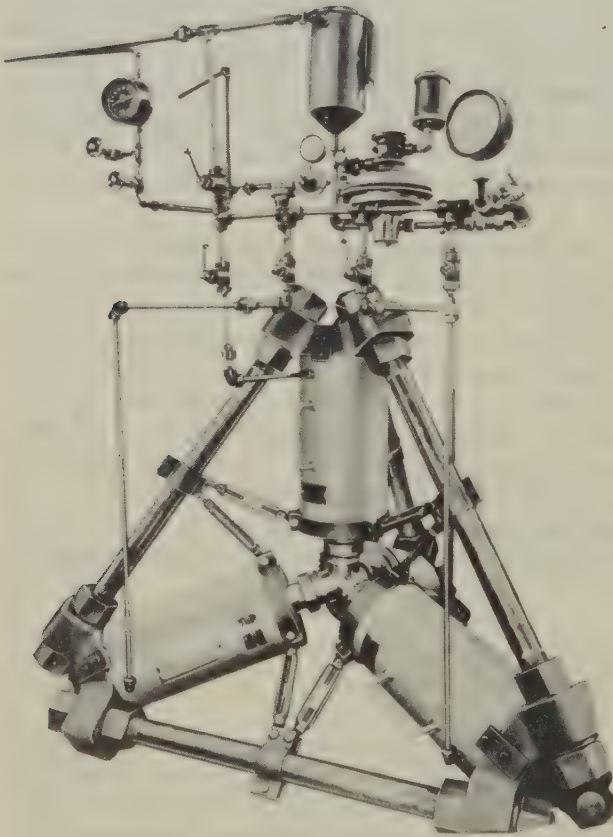


Abb. 6.10 Der tetraedrische Amboß für Untersuchungen bei hohen Drücken und Temperaturen.

* Einzelheiten sind nachzulesen in P. W. BRIDGMAN, *The Physics of High Pressures*, Bell & Co., London 1949, und in seinem Übersichtsartikel, *Rev. Mod. Phys.* 18 (1946) 1. Eine Übersicht über neuere Entwicklungen findet sich in *High Pressure Physics and Chemistry*, Hrsg. R. S. BRADLEY, Academic Press, New York 1963.

Druck gesetzt, üblicherweise durch hydraulische Pressen. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Druckdifferenz, die die Wand des inneren Behälters aushalten muß, nur etwa 50 kbar beträgt, wogegen der absolute Druck im Inneren dieses Behälters 100 kbar erreicht.

Die praktische Grenze jeder Mehrstufenpresse ist bald erreicht, da der Maximaldruck zwar linear mit der Zahl der Stufen, die Masse der gesamten Preßvorrichtung jedoch exponentiell zunimmt. Die meisten modernen Ultrahochdruckpressen beruhen daher auf dem Prinzip, daß ein Teil der mechanischen Kraft, die den Druck hervorruft, gleichzeitig die gesamte Anordnung zusammenzwingt. Ein besonderer Vorzug solcher Vorrichtungen ist, daß Preßstempel auf der Basis von Metallecarbiden nicht durch Materialfluß, sondern durch Bruch unter Scherbeanspruchung ausfallen; letzterer kann aber auf ein Minimum reduziert werden. Als Drucküberträger hat sich dabei besonders der »Pyrophyllit« bewährt, ein hydratisiertes Aluminiumsilikat, das den angewandten Druck ohne zu große Reibungsverluste überträgt und unter den meisten Arbeitsbedingungen stabil ist. Eine besonders gleichmäßige Kraftwirkung auf den inneren Stempel gewährleistet die in Abb. 6.10 gezeigte, von TRACY HALL entworfene Hochdruckpresse (»tetraedrischer Amboß«). Beim Vorrücken der vier Einzelstempel wird etwas Pyrophyllit zwischen die Amboßflächen gepreßt; hierdurch werden die Carbidflächen im Bereich höchster Drücke durch eine gleichmäßigere Druckverteilung geschützt. Mit einer solchen tetraedrischen Presse wurden synthetische Diamanten zum ersten Mal kommerziell hergestellt.

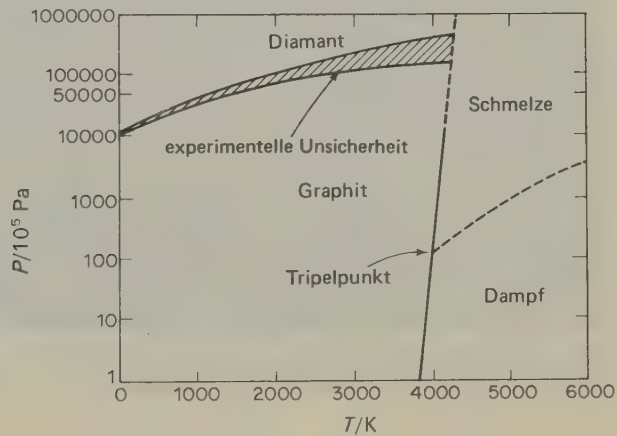


Abb. 6.11 a Das Phasendiagramm des Kohlenstoffs mit logarithmischer Druckskala.

Bei Umgebungstemperatur ist Graphit bis zu einem Druck von etwa 20 kbar die stabilere Modifikation des Kohlenstoffs. Diamant läßt sich durch Kompression von Graphit bei höheren Temperaturen herstellen*. Abb. 6.11 a zeigt das Phasendiagramm des Kohlenstoffs. Es ließ sich abschätzen, daß für eine Umwandlung

* F. B. BUNDY, J. Chem. Phys. 38 (1963) 631.

innerhalb vernünftiger Zeiträume Drücke von etwa 200 kbar und Temperaturen von etwa 4000 K notwendig sein würden. Diesen Bedingungen hält kein Konstruktionsmaterial stand. Durch die Verwendung von Metallkatalysatoren wie Tantal oder Kobalt läßt sich jedoch schon bei 70 kbar und 2300 K eine rasche Umwandlung von Graphit in Diamant erzielen.

Die höchsten Drücke im Laboratoriumsmaßstab (bis etwa 2000 kbar) erhält man durch dynamische Methoden, bei denen eine chemisch oder physikalisch (durch plötzliche Expansion eines komprimierten Gases) ausgelöste Explosion eine Schockwelle auslöst, die durch das zu komprimierende Material läuft. Durch die

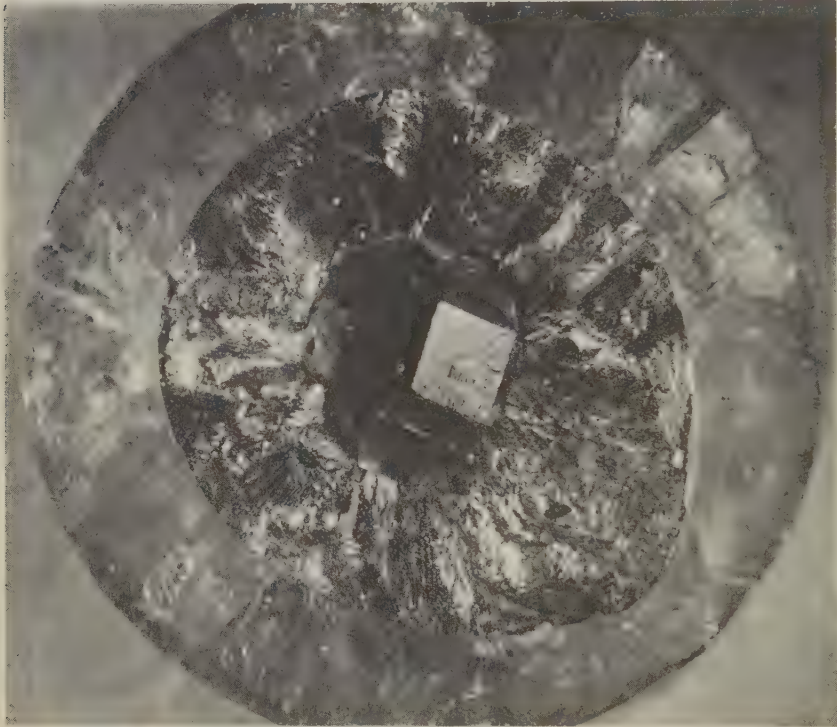


Abb. 6.11 b Synthetische Diamanten in einer Graphitmatrix.
(Aufnahme der General Electric Research Laboratories.)

Trägheit der Atome oder Molekeln des zu komprimierenden Materials entsteht beim Zusammenprall zwischen den hochbeschleunigten Explosionsprodukten (meist unter Verwendung einer Überträgerscheibe) und dem Untersuchungsmaterial innerhalb weniger Mikrosekunden ein extrem hoher Druck, der anschließend als Druckwelle durch das Material läuft. Hierbei nehmen die Teilchen des Materials kurzfristig auch sehr hohe Geschwindigkeiten an. Die Veränderungen im Material, insbesondere seine Bewegungen, werden durch Hochgeschwin-

digkeitsphotographie verfolgt; aus den so erhaltenen Daten kann man den Maximaldruck berechnen. Im Jahre 1961 konnten B. J. ALDER und R. M. CHRISTIAN* beweisen, daß sich in Graphit bei höherer Temperatur nach dem Durchlaufen einer Schockwelle Diamant gebildet hatte.

Hochdruckmessungen an Wasser führten zu interessanten Resultaten (Phasendiagramm der Abb. 6.12). Der Schmelzpunkt gewöhnlichen Eises (Eis I) sinkt mit steigendem Druck bis auf einen Wert von $-22,0^{\circ}\text{C}$ bei 2067 bar. Weitere Erhöhung des Druckes bewirkt eine Umwandlung von Eis-I in eine neue Modifikation, Eis-III, deren Schmelztemperatur mit dem Druck zunimmt. Es wurden insgesamt sechs verschiedene polymorphe Modifikationen des Eises und fünf Tripelpunkte gefunden. Eis-VII ist eine bei extrem hohen Drücken stabile Form des Wassers, die auf diesem Diagramm nicht gezeigt wird. Unter einem Druck von 20 kbar gefriert flüssiges Wasser bei einer Temperatur von 100°C . Aus den Arbeiten von TAMMANN geht auch die Existenz einer Modifikation IV des Wassers hervor; sie wird in diesem Diagramm nicht gezeigt, da ihre Existenz von BRIDGMAN nicht bestätigt werden konnte.

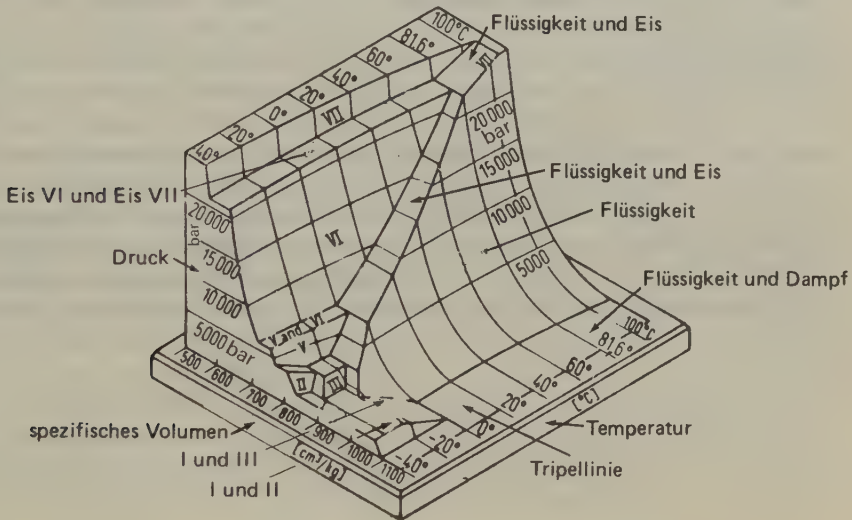


Abb. 6.12 PVT-Fläche des Wassers. (Nach Zemansky, übernommen aus D. Eisenberg und W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, Oxford 1969.)

Sehr hohe Drücke erzeugen nicht nur physikalische, sondern auch chemische Effekte. So konnte DRICKAMER** zeigen, daß kristalline Fe^{3+} -Verbindungen bei Drücken von $100 \cdots 300$ kbar reversibel zu Fe^{2+} -Verbindungen reduziert werden. Polymerisationen verlaufen unter mehr oder weniger starker Volumenkontraktion; sie lassen sich unschwer durch hohe Drücke auslösen.

* B. J. ALDER und R. M. CHRISTIAN, *Phys. Rev. Letters* 4 (1961) 450.

** H. G. DRICKAMER, G. K. LEWIS, S. C. FUNG, *Science* 163 (1969) 885.

Wichtige geochemische Probleme beruhen auf der Messung der Hochdruckeigenschaften von Mineralien. Wie Eisberge im Ozean, so schwimmen Gebirge in einer »See« plastischen Gesteins, das unter dem Gebirgsdruck flüssig bleibt. Die Diskontinuität zwischen den leichteren Mineralien der Erdkruste und den darunterliegenden dichteren Materialien nennt man nach MOHOROVIČIĆ die *M*-Diskontinuität. Diese liegt unter den Kontinenten in einer Tiefe von etwa 40 km; am Grunde des Ozeans fände man sie jedoch schon in einer Tiefe von 7 ··· 10 km. Die *M*-Diskontinuität wurde durch die plötzliche Erhöhung der Geschwindigkeit seismischer Wellen in bestimmten Tiefen entdeckt. Frühere Theorien nahmen eine sprunghafte Änderung der Zusammensetzung der Mineralien an der *M*-Diskontinuität an. Nach der augenblicklich favorisierten Hypothese ist sie jedoch auf einen Phasenübergang zwischen kristallinen Silikaten niederer Dichte wie *Albit* zu Silikaten hoher Dichte wie *Jadeit* zurückzuführen. Innerhalb eines relativ schmalen Tiefenbereiches erhöht sich die Dichte von etwa 2950 kg m^{-3} auf 3300 kg m^{-3} ; das dichtere Material ist natürlich das bei höherem Druck stabilere. Der Umwandlungsdruck liegt, je nach der Temperatur, bei 15 ··· 20 kbar. Nach dieser Theorie ist die *M*-Diskontinuität einfach ein natürlicher Ausdruck der *PT*-Umwandlungskurve für diese zwei Arten von Mineralien, also eine Art von geologischem Phasendiagramm. Gebirgsbildung würde hiernach auftreten, wenn großräumige Temperaturverschiebungen unter der Oberfläche ein plötzliches Absinken des stabilen Niveaus der Phasenumwandlung (Koexistenzfläche) zur Folge hätte. Hierbei müßte sich sehr viel neues Material niederer Dichte bilden. Gibt es aber wirklich Vorgänge, die eine größere Temperaturänderung hervorrufen würden? Nach den gegenwärtig diskutierten Theorien könnte die Vertikalkonvektion heißen Gesteins in äußeren Schichten hinreichend große Temperaturveränderungen erzeugen. Eine solche Fluktuation kann jedoch nicht plötzlich auftreten, sondern wird geologische Zeiträume in Anspruch nehmen, also Millionen Jahre.

7. Kapitel

Lösungen

Im Winter des Jahres 1729 setzte ich Bier, Wein, Essig und Salzwasser in großen offenen Gefäßen dem Frost aus; dieser verwandelte nahezu alles Wasser in diesen Flüssigkeiten in eine weiche, schwammige Art von Eis und vereinigte so den starken Geist der vergorenen Flüssigkeiten. Nach dem Durchstoßen des Eises konnte der Spiritus abgegossen und so von dem Wasser getrennt werden, das zuvor den Geist verdünnt hatte. Je intensiver der Frost ist, um so vollkommener ist diese Trennung: So können wir sehen, daß die Kälte das Wasser unfähig macht, Alkohol und den Geist des Essigs zu lösen; es ist wahrscheinlich, daß die stärkstmögliche Kälte in der Natur dem Wasser all seine lösende Kraft rauben würde.

HERMANN BOERHAAVE
Elemente der Chemie, 1732

Unter einer Lösung versteht man eine beliebige Phase, die mehr als eine Komponente enthält. Diese Phase kann gasförmig, flüssig oder fest sein. Gase sind in beliebigen Verhältnissen mischbar, sofern sie nicht unter Bildung kondensierter Phasen chemisch miteinander reagieren. Flüssigkeiten sind oft befähigt, Gase, feste Stoffe oder andere Flüssigkeiten zu lösen. Je nach den gegenseitigen Löslichkeitsbeziehungen in dem betrachteten System kann die Zusammensetzung dieser flüssigen Lösungen über einen weiteren oder engeren Bereich verändert werden. Feste Lösungen bilden sich bei der Auflösung eines Gases, einer Flüssigkeit oder eines anderen Festkörpers in einem festen Stoff. Sie sind oft durch sehr beschränkte Konzentrationsbereiche charakterisiert, obwohl binäre Systeme bekannt sind, bei denen beide Komponenten in beliebigen Verhältnissen mischbar sind. Beispiele hierfür sind Silber und Gold oder Kupfer und Nickel.

1. Konzentrationsmaße

Das für theoretische Diskussionen am meisten verwendete und auch bequemste Maß für die Zusammensetzung eines Systems sind die *Molenbrüche* der einzelnen Komponenten. Wenn eine Lösung n_A Mole der Komponente A, n_B Mole der Komponente B, n_C Mole der Komponente C usw. enthält, dann gilt für den Molenbruch der Komponente A:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \quad [7.1]$$

Die *Molalität* m_B einer Komponente B in einer Lösung ist definiert als die Zahl der Mole der Komponente B in 1 kg irgendeiner anderen Komponente, die als Lösemittel dient. Da man eine Lösung bestimmter Molalität leicht durch genaues Einwägen herstellen kann, hat auch dieses Konzentrationsmaß seine Vorzüge. Zwischen der Molalität m_B und dem Molenbruch X_B einer Komponente B in einem binären System, in dem die Komponente A (das Lösemittel) die Molmasse M_A (kg mol^{-1}) besitzt, besteht folgende Beziehung:

$$X_B = \frac{m_B}{(1/M_A) + m_B} = \frac{m_B M_A}{1 + m_B M_A} \quad [7.2]$$

Wenn in verdünnten Lösungen das Produkt $m_B M_A \ll 1$ ist, dann wird der Molenbruch proportional der Molalität: $X_B \approx m_B M_A$.

Unter der *Konzentration (Molarität)* c einer Komponente B in einer Lösung versteht man die in einem Einheitsvolumen der Lösung enthaltene Menge der betrachteten Komponente: $c = n/V$. Für bestimmte Zwecke ist die *Zahlenkonzentration* C bequemer; dies ist die Zahl der Teilchen (Atome, Ionen oder Molekeln) je Volumeneinheit: $C = N/V$. Für eine Lösung aus zwei Komponenten, in der M_A und M_B die Molmassen von Lösemittel und gelöstem Stoff und ρ die Dichte der Lösung (kg m^{-3}) bedeuten, gilt (c in mol m^{-3}):

Bezeichnung	Symbol	Definition	Internationale Einheit
Molarität*	c	Menge an Solvendum in der Volumeneinheit der Lösung**	mol m^{-3}
Molalität	m	Menge an Solvendum in der Masseneinheit des Solvens	mol kg^{-1}
Volumenmolalität	m'	Menge an Solvendum in der Volumeneinheit des Solvens**	mol m^{-3}
Massenprozent	%	Masse des Solvendums in 100 Masseneinheiten der Lösung	dimensionslos
Molenbruch	X_A	Quotient aus der Menge der Komponente A und der Menge aller Komponenten	dimensionslos

Tab. 7.1 Die Zusammensetzung von Lösungen.

* Meist einfach *Konzentration* genannt.

** Als Volumeneinheit wird oft noch das $\text{dm}^3 := 1 \text{ l}$ verwendet; Vorsicht bei Rechnungen im strengen SI!

$$X_B = \frac{c_B}{(\varrho - c_B M_B)/M_A + c_B} = \frac{c_B M_A}{\varrho + c_B(M_A - M_B)} \quad [7.3]$$

In sehr verdünnten Lösungen ist $\varrho \approx \varrho_A$, der Dichte des reinen Lösemittels, und $c_B(M_A - M_B) \ll \varrho_A$; es wird dann

$$X_B \approx \frac{c_B M_A}{\varrho_A}$$

In einem solchen Fall ist also der Molenbruch nahezu proportional der Molarität. Für sehr verdünnte wäßrige Lösungen gilt $\varrho \approx \varrho_A \approx 1 \text{ kg dm}^{-3}$, so daß der Zahlenwert der Molarität (in mol dm^{-3}) nahezu gleich dem der Molalität wird.

Da sich die Dichte einer Lösung mit der Temperatur ändert, muß sich nach [7.3] auch die Molarität c_B mit der Temperatur ändern. Andererseits sind die Molalität m_B und der Molenbruch X_B temperaturunabhängig [7.2].

Tab. 7.1 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten zur Angabe der Zusammensetzung von Lösungen.

2. Partielle molare Größen: partielles Molvolumen

Die Gleichgewichtseigenschaften von Lösungen werden durch thermodynamische Zustandsfunktionen wie P , V , T , U , S , G oder H beschrieben. Eines der wichtigsten Probleme in der Theorie der Lösungen ist, wie diese Eigenschaften von der Konzentration der verschiedenen Komponenten abhängen.

Wir wollen eine Lösung aus n_A Molen der Komponente A und n_B Molen der Komponente B betrachten. Das Volumen V der Lösung sei so groß, daß die Zugabe eines weiteren Mols A oder B die Konzentration der Lösung nicht merklich verändert. Wir geben nun ein Mol A zu dieser großen Menge an Lösung und messen die Volumenzunahme der Lösung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Diese auf ein Mol A bezogene Volumenzunahme nennen wir das *partielle Molvolumen* von A in der Lösung bei festgelegten Werten für Druck, Temperatur und Zusammensetzung. Das partielle Molvolumen erhält das Symbol V_A^m .

Wir haben für das *Molvolumen* eines reinen Stoffes A und für das *partielle Molvolumen* von A in einer Lösung ein sehr ähnliches Symbol verwendet. In der Tat wird ja das partielle Molvolumen für eine reine Komponente zum Molvolumen. Eine Verwechslung zwischen diesen beiden Größen kann nur selten auftreten. In einem solchen Falle wollen wir das Molvolumen des reinen Stoffes A mit V_A° bezeichnen.

Es ist also:

$$V_A^m = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} \quad [7.4]$$

Der Hauptgrund für die Einführung einer solchen Funktion ist die Tatsache, daß das Volumen einer Lösung in der Regel nicht gleich der Summe der Volumina der einzelnen Komponenten ist. Wenn wir z.B. bei 298 K 100 ml Alkohol mit 100 ml Wasser mischen, dann beträgt das Volumen der Lösung nicht 200 ml, sondern nur etwa 190 ml. Die beim Mischen auftretende Volumenänderung hängt von den relativen Mengen der beiden Komponenten in der Lösung ab. Wenn wir dn_A Mole eines Stoffes A und dn_B Mole eines Stoffes B zu einer Lösung geben [$V = V(n_A, n_B)$], dann gilt für die Volumenzunahme bei konstanter Temperatur und konstantem Druck das vollständige Differential:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{n_A} dn_B \quad [7.5]$$

oder mit [7.4]:

$$dV = V_A^m dn_A + V_B^m dn_B \quad [7.6]$$

Das Volumen der Lösung vermehrt sich ohne Änderung ihrer Zusammensetzung. V_A^m und V_B^m sind also konstant. Das Resultat ist:

$$V = V_A^m n_A + V_B^m n_B \quad [7.7]$$

Mathematisch ist diese Integration äquivalent der Anwendung des EULERSchen Theorems auf die homogene Funktion $V(n_A, n_B)$. Eine Funktion $f(x, y, z)$ nennt man eine homogene Funktion n -ten Grades, wenn die Multiplikation von x, y, z mit irgendeiner positiven Zahl k das folgende Resultat liefert:

$$f(kx, ky, kz) = k^n f(x, y, z)$$

Wenn wir diese Gleichung nach k ableiten, dann erhalten wir:

$$\frac{df}{dk} = k \left(x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} \right) = nk^{n-1} f$$

Hierbei erinnern wir uns daran, daß

$$\frac{df}{dk} = \frac{\partial f}{\partial (kx)} \frac{d(kx)}{dk} + \frac{\partial f}{\partial (ky)} \frac{d(ky)}{dk} + \frac{\partial f}{\partial (kz)} \frac{d(kz)}{dk}$$

Wir setzen nun $k = 1$ und erhalten:

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} = nf \quad [7.8]$$

Dies ist das EULERSche Theorem über homogene Funktionen. Nun ist $V(n_A, n_B)$ eine homogene Funktion 1. Grades der Variablen n_A und n_B . (Wenn alle Werte von n mit k multipliziert werden, dann wird auch V mit k multipliziert.) Aus [7.8] erhalten wir daher:

$$n_A \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{n_B} + n_B \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{n_A} = V \quad [7.9]$$

[7.7] besagt, daß das Volumen der Lösung gleich der Summe aus zwei Produkten ist, nämlich dem Produkt aus der Anzahl der Mole A und dem partiellen Molvolumen von A sowie dem Produkt aus der Anzahl der Mole B und dem partiellen Molvolumen von B. Durch Differenzierung erhalten wir aus [7.7]:

$$dV = V_A^m dn_A + n_A dV_A^m + V_B^m dn_B + n_B dV_B^m$$

Durch Gleichsetzung dieser Beziehung mit [7.6] erhalten wir:

$$n_A dV_A^m + n_B dV_B^m = 0$$

oder

$$dV_A^m = - \frac{n_B}{n_A} dV_B^m = \frac{X_B}{X_B - 1} dV_B^m \quad [7.10a]$$

Dies ist die *Gleichung von GIBBS-DUHEM* für binäre Systeme, hier für deren partielle Molvolumina; an deren Stelle können jedoch beliebige andere partielle molare Größen eingesetzt werden. Wir können diese partiellen molaren Größen für alle extensiven Zustandsfunktionen definieren. Es ist also z. B.:

$$S_A^m = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} \quad H_A^m = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} \quad G_A^m = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} \quad [7.11]$$

Für polynäre Systeme gilt (hier am Beispiel der chemischen Potentiale):

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad [7.10b]$$

Die partiellen molaren Größen sind auf die Menge eines Mols bezogene extensive, in der Tat also intensive Größen. Die partielle molare freie Enthalpie G_A^m ist das chemische Potential μ_A .

Alle in früheren Kapiteln abgeleiteten thermodynamischen Beziehungen können nun auf partielle molare Größen angewandt werden. Es ist also:

$$\left(\frac{\partial G_A^m}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_T = V_A^m; \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_P = -S_A^m; \quad \left(\frac{\partial H_A^m}{\partial T} \right)_P = C_{P_A}^m \quad [7.12]$$

Die allgemeine thermodynamische Theorie der Lösungen wird in diesen partiellen molaren Funktionen und ihren Ableitungen ausgedrückt, genauso, wie die Theorie der reinen Substanzen auf den gewöhnlichen thermodynamischen Funktionen beruht.

Als Beispiel betrachten wir die Bildung einer binären Lösung aus n_A Molen A und n_B Molen B. Für die freie Enthalpie des Lösungsvorganges gilt:

$$\Delta G = G(\text{Lösung}) - n_A G_A^\bullet - n_B G_B^\bullet \quad (T, P = \text{const})$$

Hierin bedeuten G_A^\bullet und G_B^\bullet die molaren freien Enthalpien der reinen Komponenten. Wir schreiben in Analogie zu [7.7]:

$$G(\text{Lösung}) = n_A G_A^m + n_B G_B^m$$

Es ist also:

$$\Delta G = n_A (G_A^m - G_A^\bullet) + n_B (G_B^m - G_B^\bullet) \quad [7.13]$$

Hierbei beachten wir, daß $G_A^m \equiv \mu_A$ und $G_B^m \equiv \mu_B$.

Analoge Gleichungen können wir für die Änderung aller anderen extensiven thermodynamischen Zustandsgrößen U , H , S , V , A , C_V , C_P usw. beim Lösungsvorgang schreiben. Wir können also eine *Lösungsenthalpie*, *freie Lösungsenthalpie*, *Lösungsentropie* usw. definieren. Für die Änderung der partiellen molaren Größen beim Lösungsvorgang schreibt man bequemerweise ΔG_A^m , ΔG_B^m usw.; [7.13] erhält hiermit die folgende Form:

$$\Delta G = n_A \Delta G_A^m + n_B \Delta G_B^m \quad [7.14]$$

(Wir haben eine analoge Gleichung für die Lösungsenthalpie schon in [2.37] kennengelernt.)

3. Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten

Bei der thermodynamischen Behandlung von Lösungen verwendet man oft die *absolute Aktivität** λ_A eines gelösten Stoffes A; diese steht zum chemischen Potential μ_A in folgender Beziehung:

$$\mu_A = RT \ln \lambda_A \quad [7.15]$$

Beziehungen für das chemische Potential μ lassen sich also leicht für die absolute Aktivität λ formulieren. Die Bedingung [6.11] für das Gleichgewicht der Komponente A zwischen Gas- und flüssiger Phase würde z. B. lauten:

$$\lambda_A^g = \lambda_A^l \quad [7.16]$$

Wenn wir es mit Lösungen zu tun haben, interessieren wir uns oft für die Differenz zwischen dem Wert für μ_A in der Lösung und dem entsprechenden Wert in irgendeinem Bezugszustand. Für diese Differenz können wir schreiben:

* Das Wort *absolut* bedeutet hier nicht den Bezug auf irgendein frei gewähltes Nullniveau für die Energie oder Entropie. Es wird lediglich verwendet, um λ von der relativen Aktivität a zu unterscheiden.

$$\mu_A - \mu_A^\ominus = RT \ln \frac{\lambda_A}{\lambda_A^\ominus} \quad [7.17]$$

Durch das Verhältnis der absoluten Aktivität zur Aktivität in irgendeinem Bezugszustand wird eine relative Aktivität a_A definiert. Bei Lösungen (Mischungen) flüssiger Nichtelektrolyte ist ein bequemer Bezugszustand die reine Flüssigkeit bei $P = 1 \text{ atm}$ und der für die Lösung angegebenen Temperatur. Wenn wir die Werte für diesen Bezugszustand mit μ_A^\bullet und λ_A^\bullet bezeichnen, dann wird aus [7.17]:

$$\mu_A - \mu_A^\bullet = RT \ln \frac{\lambda_A}{\lambda_A^\bullet} = RT \ln a_A$$

Hierin ist

$$a_A := \lambda_A / \lambda_A^\bullet \quad [7.18]$$

Die auf diese Weise definierte relative Aktivität nennt man meist die *Aktivität* schlechthin.

Das Verhältnis aus der Aktivität a_A und dem Molenbruch X_A nennt man den *Aktivitätskoeffizienten* γ_A :

$$\gamma_A = \frac{a_A}{X_A} \quad \text{und} \quad a_A = \gamma_A X_A \quad [7.19]$$

4. Die Bestimmung partieller molarer Größen

In diesem Kapitel sei die Bestimmung partieller Größen am Beispiel partieller Molvolumina beschrieben. Die für die Bestimmung von H_A^m , S_A^m , G_A^m usw. verwendeten Methoden entsprechen genau der hier beschriebenen.

Das nach [7.4] definierte partielle Molvolumen V_A^m ist gleich der Steigung der Kurve, die man beim Abtragen des Volumens einer Lösung gegen deren molale Konzentration an A (m_A) erhält: m_A ist ja die Anzahl an Molen A in einer konstanten Menge der Komponente B (nämlich 1 kg). Diese Bestimmungsmethode für partielle Molvolumina ist allerdings ziemlich ungenau. Man bevorzugt daher meist die *Methode der Achsenabschnitte*. Hierzu müssen wir zunächst eine neue Größe definieren, nämlich das *mittlere Molvolumen der Lösung*, \bar{V}_m . Hierunter verstehen wir den Quotienten aus dem Volumen der Lösung und der Summe der Molzahlen ihrer Bestandteile. Für ein binäres System gilt:

$$\bar{V}_m = \frac{V}{n_A + n_B} \quad \text{und daraus} \quad V = \bar{V}_m (n_A + n_B)$$

Unter Verwendung von [7.4] erhalten wir:

$$V_A^m = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{n_B} = \bar{V}_m + (n_A + n_B) \left(\frac{\partial \bar{V}_m}{\partial n_A} \right)_{n_B} \quad [7.20]$$

In dieser Gleichung wurde das mittlere Molvolumen der Lösung nach der Molzahl von A abgeleitet. Wir verwandeln sie in einen Ausdruck, in dem V_m nach dem Molenbruch der Komponente B abgeleitet ist:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}_m}{\partial n_A} \right)_{n_B} = \frac{d\bar{V}_m}{dX_B} \left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A} \right)_{n_B}$$

Mit

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A} \right)_{n_B} = - \frac{n_B}{(n_A + n_B)^2}$$

[7.20] erhält damit die folgende Form:

$$V_A^m = \bar{V}_m - \frac{n_B}{n_A + n_B} \frac{d\bar{V}_m}{dX_B}$$

und

$$\bar{V}_m = X_B \frac{d\bar{V}_m}{dX_B} + V_A^m \quad [7.21]$$

Die Form dieser Gleichung entspricht der Funktion für eine gerade Linie: $y = mx + b$ (hier $S_1 S_2$ in Abb. 7.1).

Die Anwendung dieser Gleichung zeigt Abb. 7.1, in der das mittlere Molvolumen \bar{V}_m einer Lösung gegen den Molenbruch der Komponente B abgetragen ist. Im Punkt P , der einem bestimmten Molenbruch X_B entspricht, legen wir an die Kurve eine Tangente $S_1 S_2$. Der Ordinatenabschnitt $O_1 S_1$ bei $X_B = 0$ ist ein Maß für das partielle Molvolumen V_A^m der Komponente A bei der Zusammensetzung

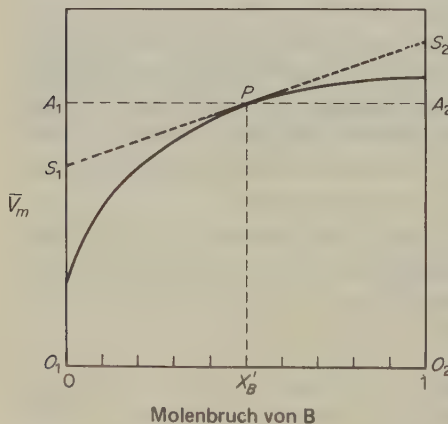


Abb. 7.1 Bestimmung partieller Molvolumina nach der Methode der Achsenabschnitte. Die durchgehende Kurve zeigt \bar{V}_m , das mittlere Molvolumen der Lösung, als Funktion von X_B . Durch P (zugehöriger Molenbruch X'_B) ist eine (gestrichelte) Tangente gelegt. Aus dem Achsenabschnitt $O_1 S_1$ erhält man V_A^m , das partielle Molvolumen von A bei X'_B , aus $O_2 S_2$ erhält man V_B^m , das partielle Molvolumen von B bei X'_B .

X'_B . Der Abschnitt O_2S_2 auf der anderen Achse ist ein Maß für das partielle Molvolumen V_B^m der Komponente B.

Diese bequeme Methode der Ordinatenabschnitte wird allgemein zur Bestimmung partieller molarer Größen in binären Systemen verwendet. Sie ist nicht auf Volumina beschränkt, sondern kann zur Bestimmung jeder beliebigen extensiven Zustandsfunktion (S , H , U , G usw.) verwendet werden, vorausgesetzt, daß die notwendigen experimentellen Werte bestimmt wurden. Sie kann auch zur Bestimmung von Lösungsenthalpien verwendet werden; die so erhaltenen partiellen molaren Lösungsenthalpien sind identisch mit den in Abschn. 7-2 beschriebenen differentiellen Lösungsenthalpien.

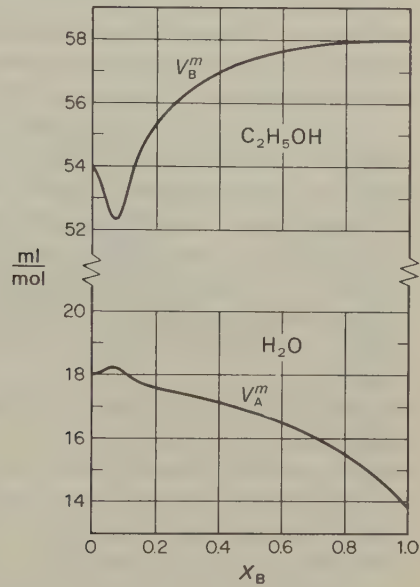


Abb. 7.2 Partielle Molvolumina in Mischungen aus Wasser und Ethanol bei 293 K ($A \triangleq$ Wasser, $B \triangleq$ Ethanol).

Wenn die Änderung einer partiellen molaren Größe mit der Konzentration für eine Komponente in einer binären Lösung bekannt ist, dann erlaubt die Gleichung von GIBBS-DUHEM [7.10] die Berechnung der entsprechenden Abhängigkeit der anderen Komponente. Diese Berechnung kann durch graphische Integration von [7.10] durchgeführt werden. Es ist z. B.:

$$\int dV_A^m = - \int \frac{n_B}{n_A} dV_B^m = \int \frac{X_B}{X_B - 1} dV_B^m$$

Wenn man das Verhältnis $X_B/(X_B - 1) = -X_B/X_A$ gegen V_B^m abträgt, dann ist die Fläche unter der Kurve ein Maß für die Änderung von V_A^m in den beiden Integrationsgrenzen. Das partielle Molvolumen V_A^m der reinen Komponente A ist natürlich nichts anderes als deren Molvolumen mV_A . Es kann als Ausgangs-

punkt für die Bestimmung von V_A^m bei irgendeiner Konzentration von A verwendet werden.

Abb. 7.2 zeigt die partiellen Molvolumina beider Komponenten in Gemischen aus Wasser und Ethanol.

5. Die ideale Lösung: Das RAOULTsche Gesetz

Das Konzept des idealen Gases war für die Thermodynamik von Gasen und Dämpfen sehr wichtig. Reale Gase befinden sich oft in Zuständen, die die Anwendung der Gesetze für ein ideales Gas erlauben; selbst Systeme, die stark vom idealen Verhalten abweichen, werden mit der Norm verglichen, die durch den Idealfall gesetzt ist. Es wäre nun sehr hilfreich, wenn man ein ähnliches Konzept für die Theorie der Lösungen finden könnte. Da flüssige oder feste Lösungen in einem sehr viel höher kondensierten Zustand als Gase vorliegen, kann man kein ideales Verhalten in dem Sinne erwarten, daß ein solches System einer Zustandsgleichung wie jener für ideale Gase gehorcht. Ideales Verhalten eines Gases setzt die Abwesenheit von Kohäsionskräften voraus; für den Binnendruck gilt also $(\partial U / \partial V)_T = 0$. Ideales Verhalten einer Lösung ist definiert durch die *Einheitlichkeit der Kohäsionskräfte*. Wenn sich eine Lösung aus den Komponenten A und B ideal verhält, dann sind die Kräfte zwischen A und A, B und B sowie A und B gleich.

Eine wichtige Eigenschaft für die Theorie von Lösungen ist der Dampfdruck einer Komponente über der Lösung; er ist ein Maß für die Tendenz der betrachteten Spezies, aus der Lösung in die Dampfphase zu entkommen. Diese Tendenz ist eine direkte Reflexion der physikalischen Vorgänge in der Lösung. Die Untersuchung des Partialdruckes einer Komponente über einer Lösung flüchtiger Stoffe als Funktion der Temperatur, des Druckes und der Konzentration liefert uns also eine Beschreibung der Eigenschaft dieser Lösung.

Der Partialdruck einer Komponente A über einer Lösung steht in Zusammenhang mit dem chemischen Potential μ_A dieser Komponente in der Lösung. Wenn die Lösung mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht, gilt nach [6.11]:

$$\mu_A^{\text{Lsg.}} = \mu_A^g$$

Für eine ideale Mischung idealer Gase (S. 33) gilt $dP/P = dP_A/P_A$. Wenn sich in unserem Fall der Dampf wie ein ideales Gas verhält, gilt nach [7.12] bei konstanter Temperatur:

$$d\mu_A^g = V_A^m dP = RT \frac{dP}{P} = RT \frac{dP_A}{P_A}$$

Nun sei $\mu_A^{\ominus, g}$ das chemische Potential des Stoffes A in der Gasphase bei einem Druck von $P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa über der Lösung. Durch Integration erhalten wir dann:

$$\mu_A^g(T, P) = \mu_A^{\ominus, g}(T) + RT \ln P_A$$

Im Gleichgewicht gilt dann auch für die Lösung:

$$\mu_A^{\text{Lsg.}}(T, P) = \mu_A^{\ominus, g}(T) + RT \ln P_A \quad [7.22]$$

Für die reine Flüssigkeit A im Gleichgewicht mit ihrem Dampf gilt:

$$\mu_A^\bullet(T, P) = \mu_A^{\ominus, g}(T) + RT \ln P_A^\bullet$$

Aus den beiden letzten Gleichungen und [7.17] folgt:

$$\mu_A^\bullet - \mu_A^{\text{Lsg.}} = RT \ln \frac{P_A^\bullet}{P_A} = RT \ln \frac{\lambda_A^\bullet}{\lambda_A}$$

Es ist also

$$a_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_A^\bullet} = \frac{P_A}{P_A^\bullet} \quad [7.23]$$

Wenn sich der Dampf über einer Mischung von Flüssigkeiten wie ein ideales Gas verhält, dann kann die relative Aktivität einer Komponente A in Lösung direkt durch das Verhältnis P_A/P_A^\bullet (Partialdruck der Komponente A über der Mischung, dividiert durch den Dampfdruck der reinen Substanz A unter denselben Bedingungen) bestimmt werden.

Eine Lösung nennen wir ideal, wenn sie der folgenden Beziehung gehorcht:

$$a_A = X_A \quad [7.24]$$

oder nach [7.19]

$$\gamma_A = \frac{a_A}{X_A} = 1$$

Nach [7.23] gilt für eine solche ideale Lösung außerdem:

$$P_A/P_A^\bullet = X_A \quad [7.25]$$

Bei einer idealen Lösung ist die Entweichungstendenz jeder flüchtigen Komponente proportional ihrem Molenbruch in der Lösung [7.25]. Für eine ideale Lösung verlangt die Definition, daß eine Molekel der Komponente A immer dieselbe Tendenz hat, in die Gasphase zu entkommen, ganz gleichgültig, ob sie völlig von Molekeln der eigenen Art oder von solchen der Art B oder aber teilweise von A und B umgeben ist (Gleichheit der intermolekularen Kräfte). Der Partialdruck der Komponente A über der idealen Lösung steht also über einen einfachen Proportionalitätsfaktor (den Molenbruch der Komponente A) in Beziehung zum Dampfdruck über der reinen Flüssigkeit A.

Es war FRANÇOIS MARIE RAOULT, der 1886 zuerst die Ergebnisse umfangreicher Dampfdruckmessungen an Lösungen publizierte. Diese Ergebnisse gehorchten

recht genau der Beziehung [7.25], weswegen man diese das *Raoult'sche Gesetz* nennt.

Als Beispiel für die Bestimmung von Aktivitäten aus Dampfdrücken wählen wir das System Wasser/Propanol-1. Bei 298,15 K ist der Dampfdruck des reinen Wassers $P_A^\bullet = 3168$ Pa, der des reinen Propanols $P_B^\bullet = 2906$ Pa. Über einer Lösung mit $X_A = 0,400$ herrscht ein Partialdruck des Wassers von 2648 Pa und des Propanols von 2069 Pa. Für die Aktivitäten gilt daher:

$$a_A = \frac{2648}{3168} = 0,836; \quad a_B = \frac{2069}{2906} = 0,712$$

Die Aktivitätskoeffizienten sind

$$\gamma_A = 0,836/0,400 = 2,09; \quad \gamma_B = 0,712/0,600 = 1,19$$

Diese Lösung zeigt eine stark positive Abweichung vom Idealverhalten: Die Aktivität des Wassers in der Mischung ist rund doppelt so hoch, die des Propanols um rund 20% höher als bei einer idealen Mischung.

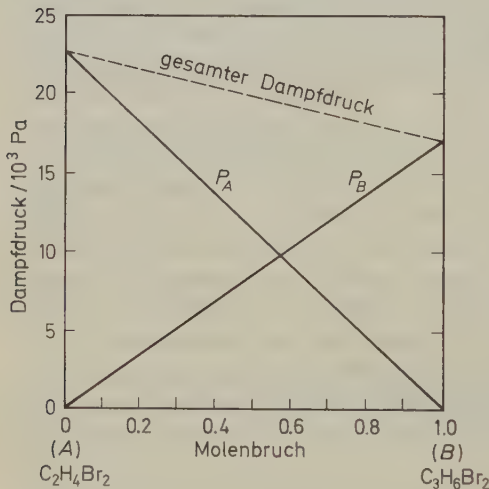


Abb. 7.3 Partialdrücke und gesamter Dampfdruck über Mischungen von Ethylenbromid und Propylenbromid bei 85 °C. Dieses System folgt dem Raoult'schen Gesetz streng.

Wenn bei der Zugabe von B zu reinem A der Dampfdruck erniedrigt wird, dann erhält man für die *relative Dampfdruckerniedrigung* den folgenden Ausdruck:

$$\frac{P_A^\bullet - P_A}{P_A^\bullet} = 1 - X_A = X_B \quad [7.26]$$

Diese Form des Raoult'schen Gesetzes ist besonders nützlich für Lösungen eines wenig flüchtigen Stoffes in einem flüchtigen Lösemittel. Abb. 7.3 zeigt die Dampfdrücke des Systems Ethylenbromid/Propylenbromid. Die experimentellen Werte

stimmen nahezu völlig überein mit den nach [7.25] berechneten Kurvenzügen. Chemisch nahe verwandte Verbindungen (benachbarte Glieder in einer homologen Reihe) gehorchen dem Raoult'schen Gesetz meist ziemlich streng. Es ist allerdings recht selten zu beobachten, daß sich Mischungen über den gesamten Mischungsbereich ideal verhalten. Dies setzt, wie schon erwähnt, eine völlige Gleichartigkeit der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten voraus. Gute Beispiele hierfür, selbst für feste Mischungen, stellen Isotope und deren Verbindungen dar.

6. Thermodynamik idealer Lösungen

Wenn wir das Raoult'sche Gesetz [7.25] in [7.22] einsetzen, dann erhalten wir für das chemische Potential einer Komponente A in einer binären Lösung (μ_A^\bullet = chemisches Potential des reinen Stoffes A):

$$\mu_A(T, P) = \mu_A^\ominus(T, P) + RT \ln P_A^\bullet + RT \ln X_A \quad [7.27]$$

Die beiden ersten Terme auf der rechten Seite dieser Gleichung sind unabhängig von der Zusammensetzung; wir können sie zu dem Term $\mu_A^\bullet(T, P)$ zusammenfassen. Für eine beliebige Komponente in einer idealen Lösung gilt daher:

$$\mu_A(T, P) = \mu_A^\bullet(T, P) + RT \ln X_A \quad [7.28]$$

Mit [7.27] können wir das partielle Molvolumen von A in der Lösung berechnen. Nach [7.12] ist:

$$V_A^m = (\partial \mu_A / \partial P)_T$$

Der erste und dritte Term auf der rechten Seite von [7.27] sind druckunabhängig; mit [6.27] erhalten wir daher:

$$V_A^m = RT \left(\frac{\partial \ln P_A^\bullet}{\partial P} \right)_T = V_A^\bullet \quad [7.29]$$

Das partielle Molvolumen einer Komponente in einer idealen Lösung ist demnach gleich dem Molvolumen der reinen Komponente. Beim Mischen der beiden Komponenten verändert sich das Gesamtvolumen nicht.

Aus den Gleichungen $\frac{\partial(\mu_A/T)}{\partial T} = -H_A^m/T^2$, [6.22] und [7.28], läßt sich in ähnlicher Weise die folgende Beziehung herleiten:

$$H_A^m(\text{Dampf}) - H_A^m = H_A^m(\text{Dampf}) - H_A^\bullet \quad \text{und} \quad H_A^m = H_A^\bullet \quad [7.30]$$

Hieraus geht hervor, daß bei der Herstellung einer idealen Lösung keine *Mischungsenthalpie* auftritt ($\Delta H = 0$).

Die bei der Herstellung einer idealen Lösung aus zwei Komponenten auftretende Entropieänderung (*Mischungsentropie*) läßt sich folgendermaßen berechnen. Aus [7.12] und [7.28] erhalten wir:

$$S_A = - \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_P = S_A^\bullet - R \ln X_A$$

Für das Mischen von n_A Molen A und n_B Molen B gilt:

$$\Delta S = n_A(S_A - S_A^\bullet) + n_B(S_B - S_B^\bullet)$$

und

$$\Delta S = -n_A R \ln X_A - n_B R \ln X_B$$

Für die molare Mischungsentropie gilt:

$$\frac{\Delta S}{n_A + n_B} := \Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Dieses Ergebnis kann auf jede beliebige Zahl von Komponenten in einer idealen Mischung ausgedehnt werden. Für diesen allgemeinen Fall gilt:

$$\Delta S_m = -R \sum_i X_i \ln X_i \quad [7.31]$$

Diese Gleichung gilt auch für Mischungen idealer Gase oder für ideale feste Lösungen. Als Beispiel sei die Entropieänderung beim Mischen von 79% N₂, 20% O₂ und 1% Argon (Mischungsentropie der Luft) berechnet. Es ist:

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= -R (0,79 \ln 0,79 + 0,20 \ln 0,20 + 0,01 \ln 0,01) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 4,61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ Mischung.} \end{aligned}$$

Die Gleichung für die Mischungsentropie enthält keine stoffspezifische Konstante. Sie impliziert lediglich, daß die sich mischenden Stoffe in irgendeiner Weise unterscheidbar sein müssen, – wie, bleibt offen. GIBBS hat auf das Paradoxon hingewiesen, daß beim Mischen chemisch beliebig ähnlicher Stoffe (z.B. H₂ und HD) eine Mischungsentropie auftritt, nicht jedoch beim Mischen chemisch gleicher Stoffe (H₂ und H₂). Das Problem läßt sich auf die Spitze treiben, indem man nach der Mischungsentropie von ²³⁸UF₆ und ²³⁵UF₆ fragt. Rechnerisch beträgt die molare Mischungsentropie bei der Bildung einer idealen Mischung aus je $\frac{1}{2}$ mol A und B stets $5,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; die Mischungsentropie tritt also nicht »allmählich« auf.

Die Antwort auf das Problem liefert die statistische Mechanik. Die SACKUR-TETRODE-Gleichung für die molare Entropie eines monatomaren Gases (S. 233) enthält als einzige stoffspezifische Größe die Atommasse; diese stellt in der Tat das Unterscheidungskriterium dar.

7. Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten: Das HENRYsche Gesetz

Wir betrachten eine Lösung der Komponente B (Solvendum) in A (Solvens). Bei hinreichender Verdünnung erreichen wir einen Zustand, bei welchem jede Molekel B ganz von Molekeln der Komponente A umgeben ist. B befindet sich dann in einer einheitlichen Umgebung, unabhängig von der Tatsache, daß A und B bei höheren Konzentrationen Lösungen bilden mögen, die weit vom idealen Verhalten abweichen.

In einer solchen sehr verdünnten Lösung ist die Entweichungstendenz von B, ausgedrückt durch den Partialdruck P_B oder die Konzentration c_B von B in der Gasphase, proportional dem Molenbruch von B in der Lösung*:

$$P_B = k_H X_B \quad \text{oder} \quad c_B = k'_H P_B \qquad [7.32]$$

Diese Gleichung wurde aufgestellt und eingehend geprüft durch WILLIAM HENRY, der 1803 in einer Reihe von Messungen die Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten untersuchte. Das Henrysche Gesetz ist nicht auf Systeme aus permanenten Gasen und Flüssigkeiten beschränkt; es gilt auch für eine große Zahl verdünnter Lösungen, im Grenzfall für alle extrem verdünnten Lösungen. In abgewandelter Form gilt es auch für dissoziierbare Solvenda, z. B. Elektrolyte (Abschnitt 10-15).

Einige Daten über die Löslichkeit von Gasen in Wasser über einen weiten Bereich von Drücken zeigt Abb. 7.4. Das Henrysche Gesetz verlangt eine lineare Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck. Tatsächlich sind die Kurven für H_2 , He und N_2 bis 100 atm nahezu linear; Sauerstoff hingegen zeigt in diesem Bereich schon beträchtliche Abweichungen.

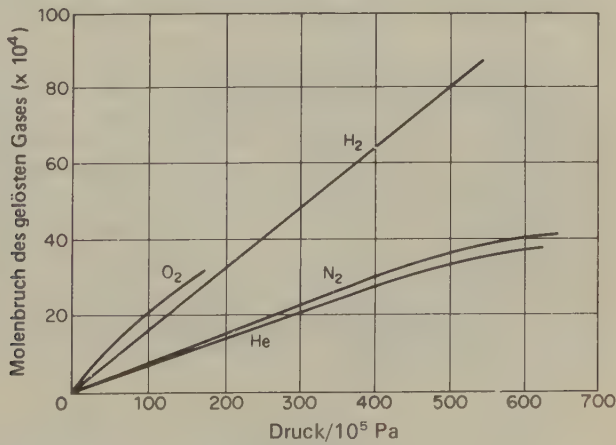


Abb. 7.4 Löslichkeit von Gasen in Wasser bei 298,15 K als Funktion des Drucks.

* Es ist natürlich $k_H \neq k'_H \neq P_B^\ominus$.

Auffallend ist die hohe Löslichkeit des Wasserstoffs. Bei mäßigen Drücken sollte die Löslichkeit von der Anziehungsenergie zwischen den Molekeln von Solvens und Solvendum abhängen; wäre dies richtig, dann sollten H_2 und He wegen ihrer Ähnlichkeit etwa dieselbe Löslichkeit besitzen. In der Tat ist Wasserstoff in unpolaren Lösemitteln wie CCl_4 oder Benzol lange nicht so gut löslich (noch weniger als z. B. Stickstoff), und so scheint es plausibel, irgendeine Art von spezifischer Wechselwirkung zwischen den gelösten H_2 -Molekeln und den Molekelaggregaten des Wassers anzunehmen.

8. Mechanismus der Anästhesie

Eines der interessantesten Probleme in der medizinischen Physiologie ist der Mechanismus, durch den bestimmte Gase Anästhesie und Narkose hervorrufen. Nicht wenige Anästhetika, z. B. Krypton und Xenon, sind chemisch inert, und es sieht fast so aus, als ob alle Gase bei hinreichend hohem Druck einen anästhetischen Effekt besäßen. COUSTEAU hat in seinem Buch *Die schweigende Welt* einen bemerkenswerten Bericht über die in großen Tiefen zu beobachtende Stickstoffnarkose, *l'ivresse des grandes profondeurs*, gegeben; dieses Phänomen hat mehr als einen Taucher das Leben gekostet*. Tab. 7.2 zeigt einige Versuchsergebnisse an Mäusen; als Kriterium diente die Fähigkeit der Tiere, nach einer Störung ihre physiologische Körperhaltung wieder anzunehmen (*righting reflex*). Die in einer Testkammer sitzenden Mäuse wurden auf den Rücken geworfen; wenn eine Maus nicht innerhalb von 10 s wieder alle vier Füße auf dem Boden hatte, wurde sie als anästhesiert betrachtet. Die Ergebnisse zeigen, daß bei hohen Drücken selbst Helium eine Narkose hervorruft.

Nr.	Gas	Druck/ 10^5 Pa	Nr.	Gas	Druck/ 10^5 Pa
1	He	190	10	C_2H_4	1,1
2	Ne	> 110	11	C_2H_2	0,85
3	A	24	12	Cyclopropan	0,11
4	Kr	3,9	13	CF_4	19
5	Xe	1,1	14	SF_6	6,9
6	H_2	85	15	CF_2Cl_2	0,4
7	N_2	35	16	$CHCl_3$	0,008
8	N_2O	1,5	17	Halothan	0,017
9	CH_4	5,9	18	Diethylether	0,032

Tab. 7.2 Beste Schätzwerte des anästhetischen Druckes von Gasen bei Mäusen (Kriterium: *righting reflex*).

* Die Narkose durch inerte Gase darf nicht mit der *Dekompressionskrankheit* (Caisson-Krankheit) verwechselt werden. Letztere wird durch die Bildung von Gasbläschen bei zu raschem Auftauchen hervorgerufen.

Frühe Versuche zur Deutung der Anästhesie durch Gase stammen von MEYER (1899) und OVERTON (1901). Diese Forscher fanden einen direkten Zusammenhang zwischen der Löslichkeit eines Gases in einem »Lipid« (Olivenöl) und seiner narkotischen Wirksamkeit. Da die Membranen von Nervenzellen hauptsächlich aus Lipiden und Proteinen bestehen, wurde die Hypothese aufgestellt, daß sich die Gasmolekeln in den Membranen lösen und die Nervenleitung durch einen noch unbekannten Vorgang blockieren. Die zur Erzeugung einer Anästhesie notwendige Aktivität der gelösten Molekeln beträgt etwa $0,02 \cdots 0,05$; das Anästhetikum kann also zweifellos die Eigenschaften der Membranen beträchtlich ändern.

LINUS PAULING* stellte 1961 eine neue Theorie der Anästhesie auf, die auf der Vorstellung beruht, daß gasförmige Anästhetika mit dem Wasser in der Oberfläche der Nervenmembran unter Bildung winziger Kristalle von Gashydraten reagieren. Nun liegen die Partialdrücke der Anästhetika in Nervengewebe bei Körpertemperatur beträchtlich unterhalb des Dissoziationsdrucks der bekannten Gashydrate. Um diese Schwierigkeit zu überwinden nahm Pauling an, daß die Bildung der Hydratkristalle an der Membranoberfläche durch eine kooperative Ausrichtung der Wassermolekeln durch die starken zwischenmolekularen Kräfte an dieser Stelle erleichtert wird.

Nun läßt sich die anästhetische Wirkung ebensogut durch Hydratbildung wie durch die Lipidlöslichkeit der Gase erklären; beide Phänomene stehen ja im Zusammenhang mit den zwischenmolekularen Anziehungskräften. Zum Vergleich zwischen diesen beiden Theorien müßte man Anästhetika finden, die sich leicht in Lipiden lösen, jedoch praktisch keine Hydrate bilden. Eine solche Möglichkeit schienen die Fluorverbindungen CF_4 und SF_6 zu bieten. Die Diagramme der Abb. 7.5 zeigen den Vergleich der anästhetischen Wirkung von Gasen der Tab. 7.2, verglichen einmal mit der Lipidlöslichkeit der Gase, zum anderen mit der Neigung zur Bildung von Salzhhydraten**. Die fluorierten Verbindungen CF_4 und SF_6 passen gut in das Diagramm (a), nicht jedoch (mit Ausnahme von 15) in das Diagramm (b). Neuere Ergebnisse haben diese Befunde wieder etwas in Frage gestellt***, so daß weitere Untersuchungen zur Klärung dieses Problems notwendig sein werden.

Von größter Bedeutung in der Natur ist die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser. Mit der Henryschen Beziehung [7.32] berechnen wir das Sauerstoffvolumen, das bei 296 K und $P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa in 1 kg Wasser (im Gleichgewicht mit Luft) gelöst ist. Für den Molenbruch des Sauerstoffs im Wasser gilt $X_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2}/k_H$. P_{O_2} hat den Wert 0,20 bar; die Henrysche Konstante hat für Sauerstoff bei niederem Druck einen Wert von $4,64 \cdot 10^4$ bar. Es ist daher $X_{\text{O}_2} = 4,37 \cdot 10^{-6}$. Ein Kilogramm Wasser enthält $1000/18$ Mole = 55,6 Mole. Es ist daher $X_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}/(n_{\text{O}_2} + 55,6 \text{ mol})$ oder $n_{\text{O}_2} = 55,6 \text{ mol} \cdot X_{\text{O}_2}/(1 - X_{\text{O}_2}) \text{ mol} \approx 55,6 \text{ mol} \cdot X_{\text{O}_2} = 2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Dies entspricht einem Volumen von 5,44 ml unter Normalbedingungen.

* L. PAULING, *Science* 134 (1961) 15. Siehe auch S. L. MILLER, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 47 (1961) 1515.

** K. W. MILLER, W. D. M. PATON, E. B. SMITH, *Brit. J. Anaesthesia* 39 (1962) 910.

*** S. L. MILLER, E. I. EGER, C. LUNDGREN, *Nature* 221 (1969) 469.

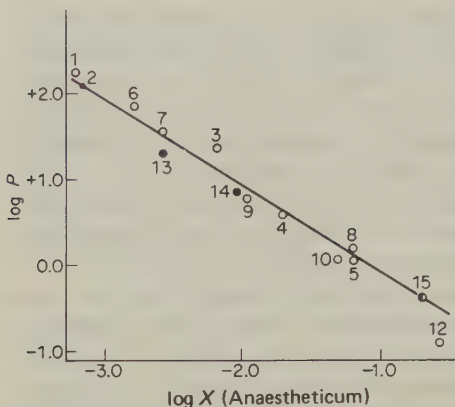


Abb. 7.5a Zusammenhang zwischen dem anästhetischen Druck und der Löslichkeit in Olivenöl bei 310 K (log-log-Skala). Die Entschlüsselung der Zahlen findet sich in Tab. 7.2; ausgefüllte Kreise gehören zu perfluorierten Verbindungen; der halbausgefüllte Kreis gehört zu einer teilfluorierten Verbindung. Die Gerade hat die Steigung -1 .

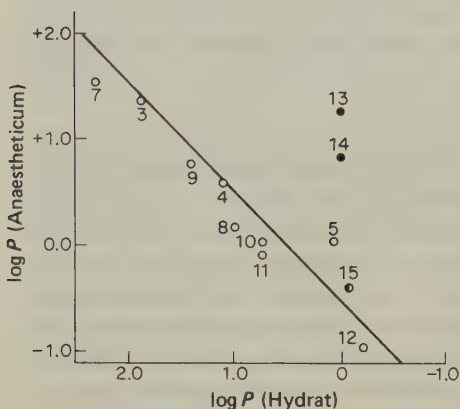


Abb. 7.5b Zusammenhang zwischen dem anästhetischen Druck und dem Dissoziationsdruck der Gashydrate bei 273 K (log-log-Skala). Die Gerade hat die Steigung -1 .

9. Zweikomponentensysteme

Im folgenden wollen wir uns noch etwas eingehender mit Zweikomponentensystemen befassen. Für diese gilt nach dem Phasengesetz:

$$f = c - p + 2 = 4 - p$$

Folgende Fälle sind möglich:

- $p = 1, \quad f = 3$ trivariantes System
- $p = 2, \quad f = 2$ bivariantes System
- $p = 3, \quad f = 1$ univariantes System
- $p = 4, \quad f = 0$ invariantes System

Die Maximalzahl der Freiheiten ist 3. Die vollständige graphische Wiedergabe eines Zweikomponentensystems benötigt daher ein dreidimensionales Diagramm, dessen Koordinaten dem Druck, der Temperatur und der Zusammensetzung des Systems entsprechen. Dreidimensionale Diagramme sind unbequem; wir halten daher in der Regel eine Variable konstant und stellen die gegenseitige Abhängigkeit der anderen beiden zweidimensional dar. Auf diese Weise erhalten wir Diagramme, die die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung (bei konstanter Temperatur) oder die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes (bei konstanter Zusammensetzung) zeigen.

10. Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung eines Systems

Das (isotherme) PX -Diagramm in Abb. 7.6 zeigt den Dampfdruck über einem System aus 2-Methylpropanol-1 und Propanol-2. Dieses System gehorcht dem Raoultischen Gesetz ziemlich streng über den gesamten Zusammensetzungsbereich. Die ansteigende Gerade in diesem Diagramm stellt die Abhängigkeit des Gesamtdrucks über der Lösung vom Molenbruch in der Flüssigkeit dar. Die geschwungene, untere Kurve zeigt die Abhängigkeit des Kondensationsdruckes von der Zusammensetzung des Dampfes.

Wir wollen eine Flüssigkeit der Zusammensetzung X_2 beim Druck P_2 betrachten. Dieser Punkt liegt an einer Stelle, wo das System nur aus einer Phase besteht, also 3 Freiheiten besitzt. Eine dieser Freiheiten ist schon durch die Forderung vergeben, daß das Diagramm für konstante Temperatur gilt. Bei jeder willkürlich gewählten Zusammensetzung X_2 existiert also die flüssige Lösung bei konstanter Temperatur innerhalb eines bestimmten Druckbereiches.

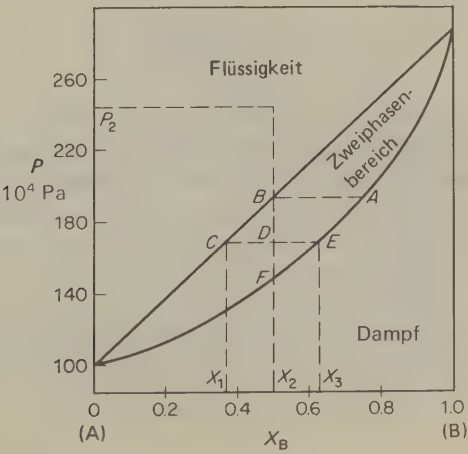


Abb. 7.6 Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung (Molenbruch) bei 333 K für das System 2-Methylpropanol-1 (A)/Propanol-2 (B). Diese beiden Alkohole bilden nahezu ideale Mischungen.

Reduziert man den Druck entlang der gestrichelten Linie bei konstanter Zusammensetzung, dann passiert so lange nichts, bis bei B die Dampfdruckkurve erreicht wird. An diesem Punkt beginnt die Flüssigkeit zu verdampfen. Der gebildete Dampf hat sich gegenüber der Flüssigkeit an der flüchtigeren Komponente, dem Propanol-2, angereichert. Die Zusammensetzung der zuerst gebildeten kleinen Dampfmenge wird durch den Punkt A auf der Dampfdruckkurve wiedergegeben. Wenn man den Dampfdruck noch etwas weiter unter den Punkt B verringert, dann befindet man sich in einem Zweiphasenbereich des Diagramms. In diesem Bereich sind Flüssigkeit und Dampf koexistent. Die gestrichelte Linie, die horizontal durch einen typischen Punkt B im Zweiphasendiagramm läuft, nennt man eine Verbindungslinie. Diese Isobare verbindet die beiden Punkte, die die Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden flüssigen und Dampfphase angeben.

Im Zweiphasenbereich ist das System bivariant. Eine der beiden Freiheiten haben wir schon für die Forderung konstanter Temperatur geopfert, es bleibt also nur noch eine übrig. Legen wir in diesem Bereich den Druck fest, dann ist zugleich auch die Zusammensetzung sowohl der flüssigen als auch der Dampfphase eindeutig festgelegt; ihre Zahlenwerte ergeben sich als die Schnittpunkte der Verbindungslinie (Isobaren) mit der Dampfdruckkurve und der Kondensationsdruckkurve.

Die Zusammensetzung des gesamten Systems im Punkt D im Zweiphasenbereich ist X_2 ; sie ergibt sich aus der Zusammensetzung X_1 der flüssigen und der Zusammensetzung X_3 der Dampfphase. Wir können die relativen Mengen von Flüssigkeit und Dampf berechnen, die diese Bruttozusammensetzung ergeben. Wenn wir mit n_l die Anzahl der Mole der beiden Komponenten A und B in der flüssigen und mit n_v die Anzahl der Mole in der Dampfphase bezeichnen, dann erhalten wir unter Berücksichtigung der Stoffkonstanz für die Komponente B:

$$X_2(n_l + n_v) = X_1 n_l + X_3 n_v$$

oder

$$\frac{n_l}{n_v} = \frac{X_3 - X_2}{X_2 - X_1} = \frac{DE}{DC} \quad [7.33]$$

Diesen Ausdruck nennt man die *Hebelregel*. Sie gilt für jedes durch eine Verbindungslinie verknüpfte Zusammensetzungspaar, das wiederum zu zwei im Gleichgewicht stehenden Phasen in einem Zweikomponentensystem gehört. Wenn das Diagramm in Massen- statt in Molenbrüchen aufgetragen wird, dann gibt das Verhältnis der Abschnitte auf der Verbindungslinie das Massenverhältnis der beiden Phasen an.

Verringert man den Druck entlang der Linie BF noch weiter, so verdampft immer mehr von der flüssigen Phase, bis endlich bei F keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist: Das System besteht nur noch aus einer Dampfphase.

11. Abhängigkeit der Siede- und Kondensationstemperatur von der Zusammensetzung

Das isobare Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm eines im Gleichgewicht befindlichen Zweiphasensystems ist nichts anderes als die Siedepunktskurve von Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei einem willkürlich gewählten, konstanten Druck. Für einen äußeren Druck von $1,013 \cdot 10^5$ Pa gibt das Diagramm die normalen Siedepunkte an. Abb. 7.7 zeigt ein solches Diagramm für ein System aus 2-Methylpropanol-1 und Propanol-2.

Die Siedekurve einer idealen Mischung kann berechnet werden, wenn die Dampfdrücke der reinen Komponenten als Funktion der Temperatur bekannt sind. Die beiden Endpunkte der Siedekurve in Abb. 7.7 bedeuten die Temperaturen, bei denen die reinen Komponenten einen Dampfdruck von $1,013 \cdot 10^5$ Pa besitzen, nämlich $82,3^\circ\text{C}$ und $108,5^\circ\text{C}$. Die Zusammensetzung einer Mischung, die irgendwo zwischen diesen beiden Temperaturen, z. B. bei 100°C , siedet, findet man folgendermaßen.

Wenn X_A der Molenbruch des Isobutanols ist, dann gilt nach dem Raoultischen Gesetz (Drücke in Pa):

$$1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = P_A^\bullet X_A + P_B^\bullet (1 - X_A)$$

Bei 100°C beträgt der Dampfdruck des Isopropanols $1,920 \cdot 10^5$ Pa, der des Isobutanols $7,600 \cdot 10^4$ Pa. Es ist also $1,013 \cdot 10^5 = 7,600 \cdot 10^4 X_A + 1,920 \cdot 10^5 (1 - X_A)$ oder $X_A = 0,781$ und $X_B = 0,219$.

Damit haben wir schon einen Punkt auf der Siedekurve bestimmt; die anderen lassen sich in derselben Weise berechnen.

Die Zusammensetzung des Dampfes läßt sich aus dem DALTONSchen Gesetz bestimmen:

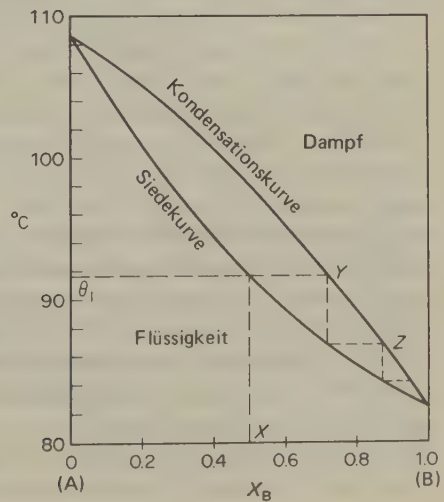


Abb. 7.7 Abhängigkeit der Siede- und Kondensationstemperatur von der Zusammensetzung beim System 2-Methylpropanol-1 (A) / Propanol-2 (B). Diese beiden Alkohole bilden nahezu ideale Lösungen.

$$X_A^v = \frac{P_A}{1,013 \cdot 10^5} = \frac{X_A^l P_A^\bullet}{1,013 \cdot 10^5} = 0,781 \cdot \frac{7,600 \cdot 10^4}{1,013 \cdot 10^5} = 0,586$$

$$X_B^l = \frac{P_B}{1,013 \cdot 10^5} = \frac{X_B^l P_B^\bullet}{1,013 \cdot 10^5} = 0,219 \cdot \frac{1,920 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 0,415$$

Die Zusammensetzungskurve für den Dampf (Kondensationskurve) kann man also leicht aus der Siedekurve konstruieren.

12. Fraktionierte Destillation

Die Anwendung des Siedediagramms für eine vereinfachte Darstellung des Destillationsvorganges zeigt Abb. 7.7. Eine Lösung der Zusammensetzung X beginnt bei der Temperatur θ_1 zu sieden. Die erste sich bildende Dampfmenge hat die Zusammensetzung Y und ist mit der flüchtigeren Komponente etwas angereichert. Wenn diese kleine Dampfmenge kondensiert und erneut bis zum Sieden erhitzt wird, dann hat der daraus wieder entstehende Dampf die Zusammensetzung Z . Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis das Destillat aus der (nahezu) reinen Komponente B besteht. (Theoretisch gelangt man niemals zu den völlig reinen Komponenten.) In der Praxis überdecken die aufeinanderfolgenden Fraktionen natürlich einen bestimmten Zusammensetzungsbereich, die vertikalen Linien in Abb. 7.7 können jedoch als repräsentativ für die Durchschnittszusammensetzung innerhalb dieser Bereiche angesehen werden.

Eine Fraktionierkolonne ist eine Vorrichtung, die die aufeinanderfolgenden Kondensations- und Verdampfungsschritte, durch die eine fraktionierte Destillation charakterisiert ist, automatisch durchführt. Ein besonders einleuchtendes Beispiel ist der in Abb. 7.8 gezeigte Typ einer Kolonne mit »Blubberkappen«. Der vom Siedekolben aufsteigende Dampf blubbert durch eine dünne Flüssigkeitsschicht auf der ersten Platte. Diese Flüssigkeit ist etwas kühler als die im Siedekolben, so daß eine partielle Kondensation stattfindet. Der Dampf, der von der ersten Platte aufsteigt, ist daher gegenüber dem ursprünglichen Dampf mit der flüchtigeren Komponente angereichert. Eine ähnliche Anreicherung findet an jeder aufeinanderfolgenden Platte statt. Jeder Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssigkeiten und Dampf entspricht eine der Stufen in Abb. 7.7.

Die Wirksamkeit einer Destillationskolonne wird durch die Zahl solcher Gleichgewichtsstufen gemessen, die durch die Kolonne erreicht werden können. Jede solche Stufe nennt man einen *theoretischen Boden*. Wir können also die Wirksamkeit verschiedener Arten gepackter Kolonnen stets durch die Zahl ihrer theoretischen Böden angeben. Die destillative Trennung von Flüssigkeiten, deren Kochpunkte nahe beieinanderliegen, ist nur mit einer Kolonne möglich, die eine beträchtliche Zahl theoretischer Böden besitzt. Die tatsächlich benötigte Bodenzahl hängt auch noch vom »Schnitt« ab, den man vom Kolonnenkopf abzapft, also

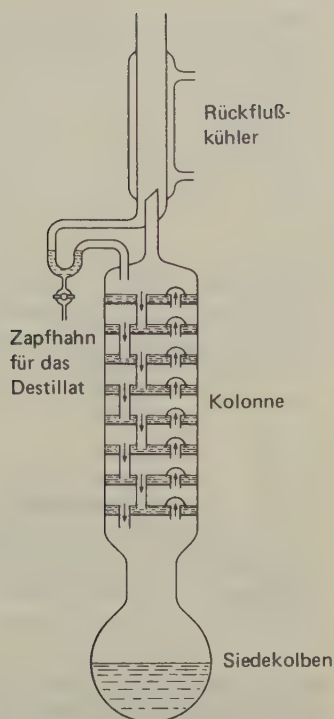


Abb. 7.8 Überlaufkolonne für die fraktionierte Destillation.

vom Verhältnis des entnommenen Destillats zu dem wieder in die Kolonne eingespeisten*.

Wenn wir z. B. mit einer äquimolaren Mischung aus Isobutanol (A) und Isopropanol (B) beginnen ($X_B = 0,500$) und diese Mischung in einer Kolonne mit drei theoretischen Böden fraktionieren, dann hat der erste Tropfen Destillat nach Abb. 7.7 einen Molenbruch des Isopropanols von $X_B = 0,952$.

13. Flüssige Lösungen von Festkörpern

Löslichkeitskurve und *Schmelzdiagramm* (Kurve für die *Gefrierpunktserniedrigung*) sind zwei verschiedene Namen für ein und dasselbe Phänomen, nämlich die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung einer binären Schmelze in Gegenwart von Festkörper bei konstantem Druck (gewöhnlich 1,013 bar). Abb. 7.9a zeigt ein solches Diagramm für das System Benzol/Naphthalin. Die Kurve CE kann aufgefaßt werden entweder als die Gefrierpunktsdepression des Naphthalins

* Einzelheiten über die Bestimmung der Zahl der theoretischen Böden einer Kolonne schildern C. S. ROBINSON und E. R. GILLILAND in ihrem Buch *Fractional Distillation*, McGraw-Hill, New York 1950.

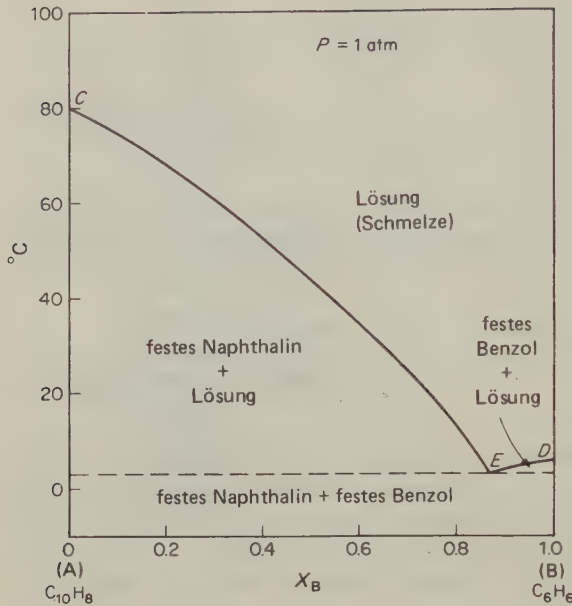


Abb. 7.9a Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung eines binären Systems aus Naphthalin (A) und Benzol (B). Das flüssige Gemisch verhält sich nahezu ideal, wogegen die Festkörper gegenseitig unlöslich sind.

bei der Zugabe von Benzol oder als die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Naphthalin in Benzol; entsprechendes gilt für DE. Beide Deutungen sind grundsätzlich äquivalent; im einen Fall betrachten wir T als Funktion von X , im anderen X als Funktion von T . Den tiefsten Punkt E der Schmelzpunktskurve nennen wir den *eutektischen Punkt* (von $\epsilon\nu$, gut, und $\tau\epsilon\kappa\tau\epsilon\iota\nu$, schmelzen).

Dieses Diagramm zeigt die sich abscheidenden festen Phasen als reines Naphthalin (A) auf der einen Seite und reines Benzol (B) auf der anderen. Dies gilt nicht streng, da sich hier wie in anderen Fällen wenigstens eine kleine Menge von B in A und von A in B löst (Mischkristallbildung). Gegenseitige Löslichkeit in festem Zustand ist allerdings selten (s. a. S. 314 ff.).

Die Bedingung für ein Gleichgewicht zwischen einem reinen Festkörper A und einer Lösung, die A enthält, ist $\mu_A^s = \mu_A^{lsg.}$; das chemische Potential von A muß also in den beiden Phasen gleich sein. Nach [7.28] gilt für das chemische Potential eines Solvends A in einer idealen Lösung $\mu_A^{lsg.} = \mu_A^{\bullet l} + RT \ln X_A$; hierin ist $\mu_A^{\bullet l}$ das chemische Potential der reinen flüssigen Komponente A. Wir können daher die Gleichgewichtsbedingung in folgender Form schreiben:

$$\mu_A^s = \mu_A^{\bullet l} + RT \ln X_A$$

Die chemischen Potentiale μ_A^s und $\mu_A^{\bullet l}$ sind nichts anderes als die molaren freien Enthalpien des reinen Festkörpers und der reinen Flüssigkeit. Es ist daher

$$\frac{G_A^{s} - G_A^{\bullet l}}{RT} = \ln X_A \quad [7.34]$$

Nach [3.52b] ist $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2}$. Wenn wir [7.34] nach T ableiten, erhalten wir daher ($\Delta H_f \hat{=}$ Schmelzenthalpie):

$$\frac{H_A^{\bullet l} - H_A^{\bullet s}}{RT^2} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} = \frac{d \ln X_A}{dT} \quad [7.35]$$

Die Schmelzenthalpie ΔH_f können wir innerhalb kleiner Temperaturbereiche als konstant ansehen. Wir integrieren nun [7.35] zwischen T_f^A (Schmelzpunkt der reinen Substanz A, Molenbruch 1) und T (Temperatur, bei der der reine Festkörper A mit einer Lösung des Molenbruchs X_A im Gleichgewicht steht):

$$\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f^A} - \frac{1}{T} \right) = \ln X_A \quad [7.36]$$

Diese Gleichung gibt uns eine quantitative Abhängigkeit der Löslichkeit eines Stoffes A, ausgedrückt durch den Molenbruch, von der absoluten Temperatur. Sie gilt nur für ideale Lösungen. Abb. 7.9b zeigt, daß die geforderte lineare Beziehung zwischen $\ln X$ und T^{-1} für die Löslichkeit von Naphthalin in Benzol gut erfüllt ist.

Als Beispiel für die Anwendung von [7.36] wollen wir die Löslichkeit von Naphthalin in irgendeinem Solvens unter Bildung einer idealen Lösung bei 298,2 K berechnen. Naphthalin schmilzt (unter 1,013 bar) bei 353,2 K, seine Schmelzenthalpie beträgt 19,29 kJ mol⁻¹. Mit [7.36] erhalten wir daher:

$$\frac{19290}{8,314} \left(\frac{1}{353,2} - \frac{1}{298,2} \right) = 2,303 \log X_A$$

$$X_A = 0,298$$

Dies ist der Molenbruch des Naphthalins in einer idealen Lösung bei 298,15 K. Die Art des Solvens hat keinen Einfluß, wenn die Lösung sich ideal verhält. Lösungen verhalten sich allerdings nur dann nahezu ideal, wenn sich Solvendum und Solvens chemisch und physikalisch sehr ähnlich sind. Dies zeigen die folgenden Werte für den Molenbruch X_A des Naphthalins in verschiedenen Lösemitteln bei 298,15 K:

Chlorbenzol	0,317	Aceton	0,224
Benzol	0,296	Hexan	0,125
Toluol	0,286		

Wenn wir in [7.36] die Substitution $X_B = 1 - X_A$ durchführen, dann erhalten wir:

$$\frac{\Delta H_f}{R} \frac{T - T_f^A}{T T_f^A} = \ln(1 - X_B)$$

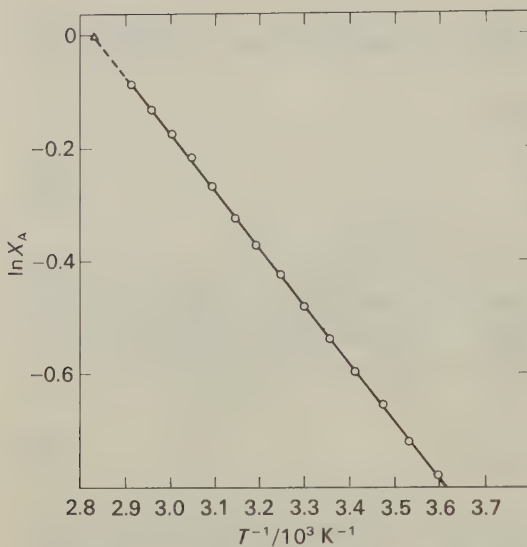


Abb. 7.9b

Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Naphthalin (A) in Benzol ($\ln X_A$ gegen T^{-1}).

Die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T_f = T_f^A - T$ ist im Vergleich zu T_f^A klein; es ist also $TT_f^A \approx T_f^2$. Dies setzen wir in die obige Beziehung ein und erweitern zu einer Exponentialreihe:

$$\frac{\Delta H_f(\Delta T_f)}{RT_f^2} = -\ln(1 - X_B) = X_B + \frac{1}{2} X_B^2 + \frac{1}{3} X_B^3 + \dots$$

Für verdünnte Lösungen ist der Molenbruch des gelösten Stoffes $X_B \ll 1$; wir können also schreiben:

$$\Delta T_f \approx \frac{RT_f^2}{\Delta H_f} \cdot X_B = K_f m_B \quad [7.37]$$

Hierin ist m_B die Molalität von B. Die Konstante K_f nennt man die *molale kryoskopische Konstante*; es ist:

$$K_f = \frac{RT_f^2 M_A}{\Delta H_f} \quad [7.37a]$$

Für Wasser ist $K_f = 1,855 \text{ K kg mol}^{-1}$, für Benzol $5,12 \text{ K kg mol}^{-1}$ und für Campher $40,0 \text{ K kg mol}^{-1}$ (M_A in kg mol^{-1}). Wegen seines hohen Wertes für K_f wird Campher in einer Mikromethode für die Bestimmung von Molmassen durch die Gefrierpunktserniedrigung verwendet (RASTsche Methode). Extrem hohe kryoskopische Konstanten zeigen 2,6-Dibromcamphan (80,9) und Dihydro- α -dicyclopentadienon- β (92,0).

Die Beziehungen für die Siedepunktserhöhung lassen sich in genau analoger Weise ableiten.

Wenn wir eine so kleine Menge einer nichtflüchtigen Substanz in einem flüchtigen Lösemittel A auflösen, daß sich die entstehende Lösung ideal verhält, dann gilt für das Verteilungsgleichgewicht von A zwischen der flüssigen und der Dampfphase: $\mu_A^{\text{Lsg.}} = \mu_A^{\bullet l} RT \ln X_A$. Hierin bedeutet $\mu_A^{\bullet l}$ das chemische Potential des reinen Lösemittels A ($X_A = 1$). Am Siedepunkt beträgt der Dampfdruck 1,013 bar, es ist also $\mu_A^v = \mu_A^{\bullet v}$. Wir haben außerdem die Gleichgewichtsbedingung $\mu_A^v = \mu_A^{\text{Lsg.}}$, es ist also $\mu_A^{\bullet v} = \mu_A^{\bullet l} + RT \ln X_A$. Mit $\mu_A^{\bullet} = G_A$ erhalten wir:

$$\frac{G_A^v - G_A^{\text{Lsg.}}}{RT} = \ln X_A$$

Diese Beziehung entspricht genau [7.34]. In analoger Weise gelangen wir zu den Beziehungen

$$\frac{d \ln X_A}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

und

$$-\ln X_A = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_v^A} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T - T_v^A}{TT_v^A} \right)$$

Wir ersetzen wiederum TT_v^A durch T_v^2 und $-\ln X_A$ durch $-\ln(1 - X_B)$. Hierin ist X_B der Molenbruch des gelösten Stoffes. Durch eine Reihenentwicklung erhalten wir:

$$\frac{\Delta H_v \Delta T_v}{RT_v^2} = X_B + \frac{1}{2} X_B^2 + \frac{1}{3} X_B^3 + \dots$$

Hierin ist ΔT_v die Siedepunktserhöhung. Wenn die Lösung stark verdünnt ist, macht X_B einen so kleinen Bruchteil aus, daß die höheren Exponentialglieder vernachlässigt werden können. Es ist dann

$$\Delta T_v \approx \frac{RT_v^2}{\Delta H_v} X_B = K_v m_B; \quad K_v = \frac{RT_v^2 M_A}{\Delta H_v} \quad [7.38]$$

Diese Beziehung wurde zuerst von VAN'T HOFF abgeleitet; man nennt sie daher auch die van't Hoff'sche Formel.

Die Konstante K_v nennt man die molale Siedepunktserhöhung oder die molale ebullioskopische Konstante.

Für Wasser ist $K_v = 0,514 \text{ K kg mol}^{-1}$, für Benzol $2,67 \text{ K kg mol}^{-1}$, für Aceton $1,67 \text{ K kg mol}^{-1}$; M_A in kg mol^{-1} .

14. Der osmotische Druck

Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und osmotischer Druck verdünnter Lösungen hängen von der Zahl und nicht von der Art der gelösten Molekeln ab; man nennt diese Phänomene die *kolligativen Eigenschaften* (von lat. *colligatus*, verknüpft). Alle diese Eigenschaften lassen sich mit der Tatsache in Verbindung bringen, daß sich beim Auflösen eines nichtflüchtigen Stoffes in einem Lösemittel der Dampfdruck des letzteren erniedrigt.

Im Jahre 1784 beschrieb J. A. NOLLET ein Experiment, bei dem zunächst eine Lösung von »Weingeist« in einen Zylinder gebracht wurde, dessen Öffnung mit einer Schweinsblase verschlossen war. Der Zylinder wurde anschließend in reines Wasser getaucht. Nach einiger Zeit war die Blase prall aufgebläht; in einigen Fällen zerriß sie. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt darin, daß die tierische Membran semipermeabel ist: Sie ist durchlässig für Wasser, nicht jedoch für Alkohol. Die Diffusion des Wassers in der Lösung verursachte eine Druckzunahme in der Röhre; diesen Druck nannte man *osmotischen Druck* (nach dem griechischen Wort *ωσμός*, Stoß).

Die erste eingehende und quantitative Untersuchung des osmotischen Druckes wurde von W. PFEFFER durchgeführt (1887). 10 Jahre vorher hatte MORITZ TRAUBE beobachtet, daß kolloidale Filme aus Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II) sich wie semipermeable Membranen verhielten. Pfeffer erzeugte diesen kolloidalen Niederschlag in den Poren nichtglasierter irdener Töpfe, indem er sie zuerst in eine Lösung von Kupfersulfat und dann in eine solche von Kaliumhexacyanoferrat tauchte.

Sehr eingehende Messungen des osmotischen Druckes wurden von H. N. MORSE und J. C. W. FRAZER et al. an der Johns-Hopkins-Universität sowie von R. T. RAWDON (Berkeley) und E. G. J. HARTLEY in Oxford durchgeführt*.

Abb. 7.10a zeigt die von der Arbeitsgruppe an der Johns-Hopkins-Universität verwendete Apparatur. Die mit Kupferhexacyanoferrat imprägnierte, poröse Zelle wird mit Wasser gefüllt und in ein Gefäß mit der wäßrigen Lösung getaucht. Zur Messung des Druckes dient ein angeschlossenes Manometer (Steigrohr). Man läßt nun das System stehen, bis keine weitere Druckzunahme zu beobachten ist. In diesem Gleichgewichtszustand wird der osmotische Druck gerade durch den hydrostatischen Druck im Steigrohr ausgeglichen. Sehr viel höhere osmotische Drücke (mehrere 100 bar) lassen sich z. B. durch die Änderung des Brechungsindex von Wasser beim Komprimieren und durch die Anwendung piezoelektrischer Meßprinzipien bestimmen.

Die englischen Forscher benützten die in Abb. 7.10b gezeigte Apparatur. Statt auf die Einstellung des Gleichgewichts zu warten und dann den Druck abzulesen,

* Sehr lesenswert ist eine Arbeit von J. C. W. FRAZER, *The Laws of Dilute Solutions*, A Treatise on Physical Chemistry, 2nd ed., Hrsg. H. S. TAYLOR, Van Nostrand, New York 1931. Einen guten Überblick über experimentelle Methoden und Anwendungen gaben R. H. WAGNER und L. D. MOORE in ihrem Beitrag *Determination of Osmotic Pressure*, in *Physical Methods of Organic Chemistry*, Hrsg. A. WEISSBERGER, Part 1, 3rd ed., Interscience, New York 1959.

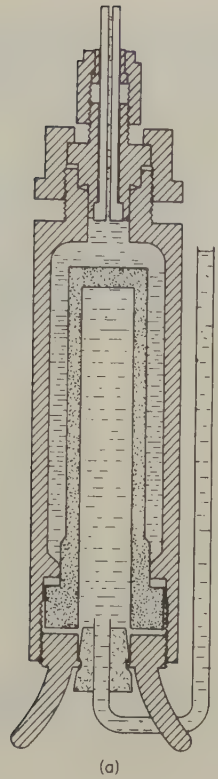
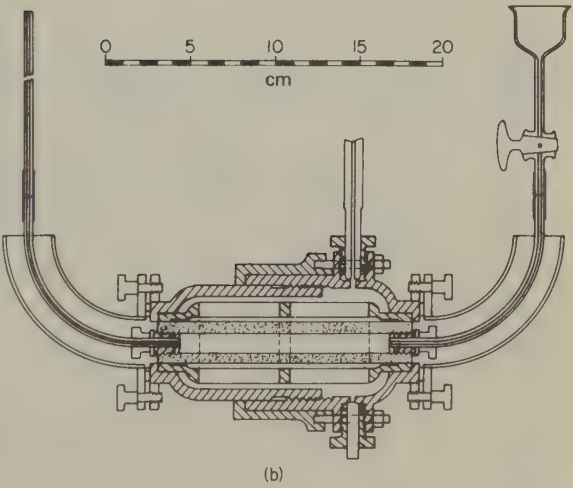


Abb. 7.10
Apparaturen zur Messung des osmotischen Drucks. (a) Die statische Methode nach Morse und Frazer. Die semipermeable Membran befindet sich in der porösen Wand einer zylindrischen Zelle. Das Innere der Zelle wird mit reinem Lösemittel gefüllt; die zu messende Lösung befindet sich in dem die Zelle umgebenden Raum. (b) Dynamische Methode nach Rawdon und Hartley. Im Inneren der Zelle befindet sich das reine Lösemittel, die zu messende Lösung umgibt die Zelle. Durch das zylindrische Ansatzstück mit enger Bohrung kann auf die Lösung ein hydrostatischer Druck ausgeübt werden, der den osmotischen Fluß unterbricht.



ließen sie einen äußeren Druck auf die Lösung wirken, der gerade groß genug war, um den osmotischen Druck auszugleichen. Diesen Gleichgewichtszustand konnten sie durch die Beobachtung des Niveaus einer Flüssigkeit in der Kapillarröhre

genau beobachten. Der Meniskus in dieser Kapillarröhre würde rasch fallen, wenn Lösemittel in die Lösung diffundieren würde. Auf dem Prinzip eines kompensierenden Außendrucks beruhen die modernsten Osmometer. Tab. 7.3 zeigt Meßergebnisse an Saccharoselösungen, die mit künstlichen Membranen erzielt wurden.

Molalität m mol kg ⁻¹	Konzentration c mol dm ⁻³	Beobachteter osmotischer Druck/MPa	Berechneter osmotischer Druck/MPa		
			[7.39]	[7.43]	[7.41]
0,1	0,098	0,262	0,239	0,243	0,247
0,2	0,192	0,513	0,469	0,487	0,553
0,3	0,282	0,771	0,689	0,730	0,792
0,4	0,379	1,03	0,902	0,975	1,04
0,5	0,453	1,29	1,10	1,22	1,28
0,6	0,533	1,56	1,30	1,46	1,52
0,7	0,610	1,84	1,49	1,70	1,76
0,8	0,685	2,12	1,67	1,94	2,00
0,9	0,757	2,40	1,84	2,19	2,24
1,0	0,825	2,70	2,01	2,43	2,48

Tab. 7.3 Osmotischer Druck von Saccharoselösungen in Wasser bei 293 K.

Im Jahre 1885 zeigte J. H. VANT' T HOFF, daß der osmotische Druck Π in idealen (hochverdünnten) Lösungen der folgenden Beziehung gehorcht:

$$\Pi V = nRT \quad \text{oder} \quad \Pi = cRT \quad [7.39]$$

Hierin bedeutet $c = n/V$ die molare Konzentration der Lösung. Die Gültigkeit dieser Gleichung kann durch Vergleich der berechneten und experimentellen Werte von Π in Tab. 7.3 beurteilt werden.

Ein osmotischer Druck tritt auf, wenn zwei Lösungen verschiedener Konzentration (oder ein reines Lösemittel und eine Lösung) durch eine semipermeable Membran getrennt sind. Eine dünne Palladiumfolie ist für Wasserstoff durchlässig, nicht jedoch für Stickstoff. Wenn man auf die eine Seite einer solchen Folie reinen Stickstoff und auf die andere ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff bringt, dann sind die Voraussetzungen für Osmose erfüllt. Der Wasserstoff diffundiert durch die Palladiumfolie von der wasserstoffreichen auf die wasserstoffarme Seite. Diese Diffusion hält so lange an, bis das chemische Potential des Wasserstoffs, μ_{H_2} , auf beiden Seiten der Membran gleich groß ist. In diesem Fall ist die Natur der semipermeablen Membran ziemlich klar. An der Palladiumoberfläche werden die Wasserstoffmolekeln katalytisch in Atome gespalten. Diese diffundieren nun, vermutlich als Protonen (das Valenzelektron wird an ein Leitfähigkeitsband abgegeben) durch die Metallfolie.

Für viele Fälle von Semipermeabilität ist wahrscheinlich ein Lösungsmechanismus irgendeiner Art verantwortlich. So können z. B. Proteinmembranen wie die von Nollet verwendeten Wasser lösen, nicht jedoch Alkohol. In anderen Fällen wirkt

die Membran wie ein Sieb oder wie ein Bündel von Kapillaren. Der Durchmesser der Sieblöcher oder der Kapillaren kann so klein sein, daß nur kleine Molekeln wie Wasser, aber keine großen Molekeln wie Kohlehydrate oder Proteine hindurchdiffundieren können.

Das Ergebnis ist stets dasselbe, unabhängig von dem Mechanismus, nach dem die semipermeable Membran wirkt. Der osmotische Fluß hält so lange an, bis das chemische Potential der diffundierenden Komponente auf beiden Seiten der Barriere gleich ist. Wenn der Stofftransport in ein geschlossenes Volumen geschieht, dann muß der Druck in diesem Volumen notwendigerweise zunehmen. Der nach Erreichen des Gleichgewichts herrschende osmotische Druck kann durch thermodynamische Methoden berechnet werden.

15. Osmotischer Druck und Dampfdruck

Wir betrachten ein reines Lösemittel A, das von einer Lösung des Stoffes B in A durch eine ideal semipermeable Membran getrennt ist, die nur A durchläßt. Nach Erreichung des Gleichgewichtes herrscht ein osmotischer Druck Π . Die Gleichgewichtsbedingung ist, daß das chemische Potential von A auf beiden Seiten der Membran gleich groß ist: $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$. Im Gleichgewicht muß also μ_A in der Lösung ebenso groß sein wie das chemische Potential der reinen Verbindung A. Zwei Faktoren trachten danach, den Wert von μ_A in der Lösung gegenüber dem Wert von μ für die reine Substanz A zu verändern; sie haben einen gleich großen, aber entgegengesetzten Effekt auf μ_A . Der erste Faktor ist die »Verdünnung« von A in der Lösung durch das Hinzukommen von B. Dieser »Verdünnungseffekt« verursacht eine Erniedrigung des chemischen Potentials von A in der Lösung; es ist $\Delta\mu_A = RT \ln \frac{P_A}{P_A^\bullet}$. Diesem Effekt genau entgegengesetzt wirkt

der osmotische Druck Π , der zu einer Vergrößerung von μ_A führt.

Nach [7.12] ist $\mu_A = V_A^m dP$; für diesen zweiten Effekt gilt also:

$$\Delta\mu_A = \int_0^\Pi V_A^m dP$$

Im Gleichgewicht muß μ_A in der Lösung gleich μ_A^\bullet in der reinen Flüssigkeit sein; es ist daher:

$$\int_0^\Pi V_A^m dP = -RT \ln \frac{P_A}{P_A^\bullet}$$

Wir wollen annehmen, daß das partielle Molvolumen V_A^m druckunabhängig sei; die Lösung soll also praktisch inkompressibel sein. Dann gilt:

$$V_A^m \Pi = RT \ln \frac{P_A^\bullet}{P_A} \quad [7.40]$$

Diese Gleichung besagt in Worten: *Der osmotische Druck ist gleich dem äußeren Druck, der auf die Lösung wirken muß, um deren Dampfdruck auf den des reinen Lösemittels A zu erhöhen.* In den meisten Fällen ist das partielle Molvolumen V_A^m des Lösemittels in der Lösung nahezu gleich dem Molvolumen des reinen Lösemittels V_A^\bullet . Für den speziellen Fall einer idealen Lösung wird aus [7.40]:

$$\Pi V_A^\bullet = -RT \ln X_A \quad [7.41]$$

Wenn wir X_A durch $1 - X_B$ ersetzen und die Gleichung wie in 7-13 beschrieben erweitern, dann erhalten wir eine Beziehung für verdünnte Lösungen:

$$\Pi V_A^\bullet = RT X_B \quad [7.42]$$

und

$$\Pi \approx \frac{RT}{V_A^\bullet} \cdot \frac{n_B}{n_A} \approx RT m' \quad [7.43]$$

Dies ist die von FRAZER und MORSE verwendete Gleichung; sie stellt eine bessere Näherung dar als die Gleichung von VAN'T HOFF [7.39]. Bei sehr verdünnten Lösungen wird die Volumenmolalität m' gleich der molaren Konzentration c . Als Resultat dieser Vereinfachungen erhalten wir wieder die van't Hoff'sche Gleichung für den osmotischen Druck:

$$\Pi = RTc \quad [7.39]$$

Inwieweit [7.41], [7.43] und [7.39] die experimentellen Werte wiedergeben, kann aus der Gegenüberstellung in Tab. 7.3 beurteilt werden*.

16. Abweichungen vom Idealverhalten

Nur wenige der bisher betrachteten flüssigen Lösungen gehorchten dem Raoult'schen Gesetz über den gesamten Konzentrationsbereich. Bei höheren Konzentrationen sind die Abweichungen sehr stark; mit zunehmender Verdünnung der Lösung zeigt der *gelöste Stoff* immer mehr das vom Henryschen Gesetz geforderte Verhalten. Im Grenzfalle der unendlichen Verdünnung $X_B \rightarrow 0$ gehorchen alle Stoffe diesem Gesetz. In ähnlicher Weise nähert sich das Verhalten des *Lösemittels* bei zunehmender Verdünnung der Lösung immer mehr dem vom Raoult-

* Der osmotische Druck der Lösungen von Hochpolymeren und Proteinen liefert die besten Werte für die thermodynamischen Eigenschaften dieser Verbindungsklassen. Eine wichtige Untersuchung dieser Art ist die von SCHICK, DOTY und ZIMM, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 530.

schen Gesetz geforderten (idealen) Verhalten. Bei extremer Verdünnung $X_A \rightarrow 1$ gehorchen alle Lösemittel dem Raoult'schen Gesetz.

Das Verhalten nichtidealer Lösungen läßt sich am instruktivsten durch die Beschreibung ihrer Abweichung vom Idealverhalten diskutieren. Die ersten eingehenden Dampfdruckmessungen, die solche Vergleiche erlaubten, wurden von JAN VON ZAWIDSKI um die Jahrhundertwende durchgeführt. Hiernach lassen sich zwei Arten der Abweichung vom Idealverhalten unterscheiden: positive Abweichungen, bei denen $a_A > X_A$ ($\gamma_A > 1$); und negative Abweichungen, bei denen $a_A < X_A$ ($\gamma_A < 1$). Gelegentlich kann es vorkommen, daß eine Lösung in *einem* Konzentrationsbereich positiv, in einem anderen negativ vom Idealverhalten abweicht.

Das System Wasser/Dioxan zeigt eine *positive Abweichung* vom Raoult'schen Gesetz; Abb. 7.11 a zeigt die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung dieses Systems. Die gestrichelten Linien würden dem Verhalten einer idealen Lösung entsprechen.

Die tatsächlich gemessenen Dampfdrücke sind größer als die einer idealen Mischung. Offenbar ist die Neigung der Komponenten, aus der flüssigen Mischung in die Gasphase zu entkommen, größer als die Verdampfungsneigung der reinen Stoffe. Dieser Effekt wurde so gedeutet, daß die Kohäsionskräfte zwischen den ungleichen Komponenten in der Mischung kleiner sind als die in den reinen Flüssigkeiten; dies deutet auf eine Verringerung der Fähigkeit zu vollständiger Mischbarkeit. Wenn wir dieses Verhalten etwas naiv ausdrücken wollten, dann sind die reinen Komponenten untereinander »glücklicher« als in der Mischung: sie sind ungesellig. Wissenschaftlich ausgedrückt würde dies bedeuten, daß eine »glückliche Komponente« sich in einem Zustand niedriger freier Energie befindet. Wir sollten also erwarten, daß sich diese beginnende Nichtmischbarkeit in einer Zunahme des Gesamtvolumens und in einer positiven Mischungsenthalpie (endothermer Prozeß, Wärmeaufnahme aus der Umgebung) ausdrückt.

Eine negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz zeigt das System Chloroform/Aceton (Abb. 7.11 b). In diesem Falle ist die Entweichungstendenz einer Komponente aus der Lösung geringer, als sie bei der reinen Flüssigkeit beobachtet wird. Diese Tatsache kann darauf zurückgeführt werden, daß die Anziehungskräfte zwischen den ungleichen Molekeln in der Lösung größer sind als die zwischen gleichen Molekeln in den reinen Flüssigkeiten. In einigen Fällen läßt sich in der Lösung eine Assoziation oder Verbindungsbildung beobachten. Wenn also eine Mischung eine negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz zeigt, sollten wir beim Mischen eine Volumenkontraktion und eine negative Mischungsenthalpie (Abgabe von Wärme an die Umgebung) beobachten.

Bei einigen nichtidealen Lösungen ist das einfache Bild unterschiedlicher Kohäsionskräfte nicht zutreffend. So lassen sich z. B. bei wäßrigen Lösungen oft positive Abweichungen beobachten. Reines Wasser ist schon von vorneherein stark assoziiert; die Zufügung einer zweiten Komponente kann die Assoziate teilweise dissoziieren und dadurch eine Erhöhung des Partialdruckes des Wassers hervorrufen.

Wenn eine Mischung sehr stark positiv vom Idealverhalten abweicht, kann ein

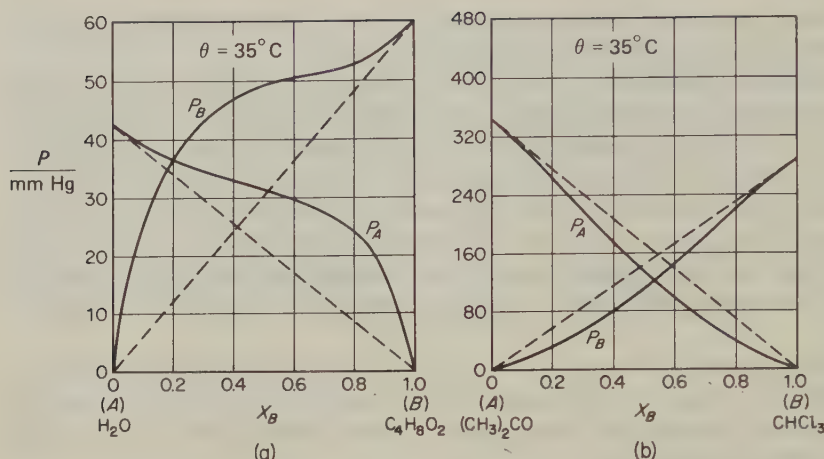


Abb. 7.11 (a) Positive Abweichung vom Idealverhalten; Partialdrücke im System Wasser/Dioxan bei 35°C . (b) Negative Abweichung vom Idealverhalten; Partialdrücke im System Aceton/Chloroform bei 35°C . (Die gestrichelten Geraden symbolisieren das Idealverhalten nach dem Raoult'schen Gesetz.)

1 mm Hg \triangleq 133,3224 Pa;

1 Pa \triangleq 0,0075006 mm Hg

Maximum im PX -Diagramm auftreten (Abb. 7.12a); ein stark negatives Abweichen kann ein Minimum hervorrufen. Im Maximum oder Minimum einer Dampfdruckkurve müssen Dampf und Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung haben.

Wenn wir eine der Partialdruckkurven in einem binären System bestimmt haben (Abb. 7.11 und 7.12a), dann können wir die andere durch eine Gleichung von der Art der Gibbs-Duhem-Gleichung berechnen. In Analogie zu [7.10] gilt:

$$d \ln P_A = \frac{X_B}{X_B - 1} d \ln P_B$$

Durch Umformulierung erhalten wir einen Ausdruck, der explizit die Steigung der jeweiligen PX -Kurve enthält:

$$(1 - X_B) \left(\frac{\partial \ln P_A}{\partial X_B} \right)_T + X_B \left(\frac{\partial \ln P_B}{\partial X_B} \right)_T = 0 \quad [7.44]$$

Dies ist die Gleichung nach DUHEM-MARGULES.

17. Siedepunktskurven

Unter der Siedepunktskurve (oder einfach Siedekurve) eines binären Systems versteht man die Abhängigkeit der Siede- und Kondensationstemperatur des Systems in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung. Zu dem PX -Diagramm in Abb.

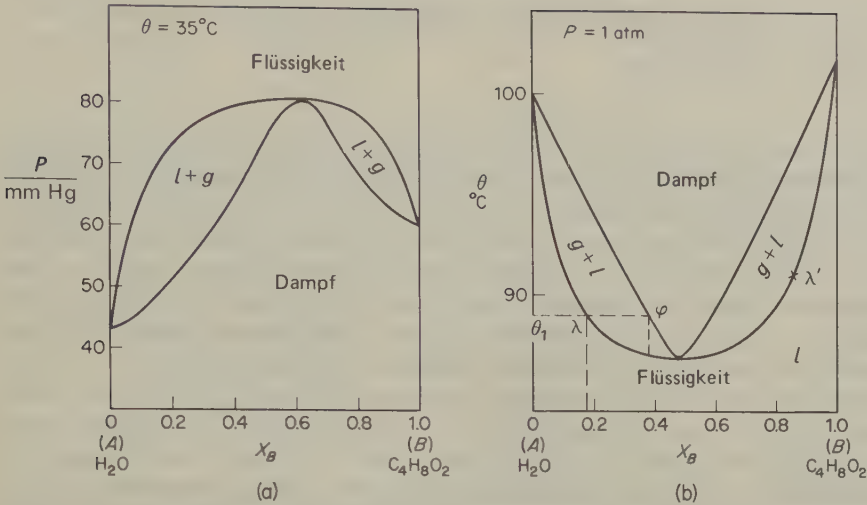


Abb. 7.12 Positive Abweichung vom Idealverhalten nach dem Raoult'schen Gesetz: Das System Wasser/Dioxan. (a) PX -Diagramm bei 35°C , (b) TX -Diagramm bei 1 atm (normales Siedepunktdiagramm).

1 mm Hg \cong 133,3224 Pa; 1 Pa \cong 0,0075006 mm Hg

7.12a gehört also das Siedediagramm in Abb.7.12b. Einem Maximum in der PX -Kurve entspricht ein Minimum in der TX -Kurve.

Eine Lösung mit der Zusammensetzung, die dem Maximum oder Minimum in der Siedekurve entspricht, nennt man eine *azeotropische Lösung* ($\zeta\acute{e}\omega$, ich koche; $\alpha\text{-}\tau\rho\omicron\pi\omicron\varsigma$, unverändert), da beim Destillieren keine Veränderung in der Zusammensetzung zu beobachten ist. Solche Lösungen können also bei konstantem Druck nicht fraktioniert destilliert werden. Man hat sogar eine Zeitlang vermutet, daß azeotropische Mischungen chemische Verbindungen sind. Dies trifft nicht zu: Bei einer Änderung des äußeren Druckes ändert sich auch die Zusammensetzung der azeotropischen Mischung.

Die fraktionierte Destillation eines Systems mit einem Maximum oder Minimum in der Siedekurve kann am Beispiel der Abb.7.12b diskutiert werden. Eine Mischung mit der Zusammensetzung λ beginnt bei der Temperatur θ_1 zu sieden. Der entwickelte Dampf hat die Zusammensetzung φ und ist gegenüber der Flüssigkeit an der Komponente B angereichert. Bei der Destillation reichert sich daher die Flüssigkeit allmählich mit A an. Wenn der Dampf kontinuierlich abgezogen wird, steigt der Siedepunkt im selben Maß an, wie die Zusammensetzung des Systems sich entlang der Liquiduskurve von λ nach A, also der reinen Flüssigkeit A, bewegt. Führt man eine fraktionierte Destillation durch, dann läßt sich eine Auftrennung des Systems in die (nahezu) reine Komponente A und die azeotropische Mischung erreichen. In ähnlicher Weise läßt sich eine Mischung der ursprünglichen Zusammensetzung λ' in die (nahezu) reine Komponente B und die azeotropische Mischung trennen.

18. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten, partielle Mischbarkeit

Bei hinreichend starker, positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz bilden die Komponenten eines binären Systems keine lückenlose Mischungsreihe mehr. Gibt man nacheinander kleine Mengen der einen Komponente zu einer vorgegebenen Menge der anderen, dann gelangt man allmählich an eine Löslichkeitsgrenze, bei deren Überschreitung sich zwei flüssige Phasen bilden. Höhere Temperaturen fördern in der Regel (durchaus nicht immer) die gegenseitige Löslichkeit, da die höhere kinetische Energie das Widerstreben der Komponenten überwindet, sich gegenseitig zu vermischen. In anderen Worten: Das Entropieglied $T\Delta S$ in der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ wird für den Gesamtprozess bestimmend. Eine Lösung, die bei höheren Temperaturen eine starke positive Abweichung vom Idealverhalten zeigt, neigt also beim Abkühlen zur Trennung in zwei Phasen.

Ein Beispiel für ein solches Verhalten ist das System *n*-Hexan/Nitrobenzol (TX-Diagramm der Abb. 7.13a). Bei den durch den Punkt *x* angezeigten Werten für die Temperatur und die Zusammensetzung sind zwei Phasen koexistent (System mit zwei flüssigen Lösungen). Die eine stellt eine verdünnte Lösung von Nitrobenzol in *n*-Hexan mit der Zusammensetzung *y* dar, die andere eine verdünnte Lösung von *n*-Hexan in Nitrobenzol mit der Zusammensetzung *z*. Diese beiden Phasen nennt man *konjugierte Lösungen*. Die relativen Mengen der beiden Phasen sind durch das Verhältnis der Abstände xy/xz entlang der Verbindungslinie yz gegeben. Wenn man die Temperatur entlang der Isoplethe XX' erhöht, dann nimmt die relative Menge der hexanreichen Phase ab, wogegen die relative Menge der nitrobenzolreichen Phase zunimmt. Im Punkt *Y* verschwindet die hexanreiche Phase: Das Gemisch verwandelt sich in ein Einphasensystem.

Dieses allmähliche Verschwinden *einer* Lösungsphase mit steigender Temperatur ist charakteristisch für Systeme, die alle Zusammensetzungen haben dürfen bis auf eine: diejenige im Maximum der TX-Kurve. Diese nennt man die *kritische Zusammensetzung*; die zugehörige Temperatur nennt man die *kritische Mischungstemperatur*. Wenn man ein Zweiphasensystem der kritischen Zusammensetzung allmählich erwärmt (Linie CC' in Abb. 7.13), verschwindet keine Phase zugunsten der anderen: Bis kurz unterhalb des Maximums *d* bleibt das Verhältnis der Abschnitte auf der Verbindungslinie praktisch konstant. Die Zusammensetzungen der beiden konjugierten Lösungen werden sich immer ähnlicher, bis beim Punkt *d* die Phasengrenze plötzlich verschwindet und das System nur noch aus einer Phase besteht.

Wenn man sich der kritischen Temperatur von höheren Temperaturen aus allmählich nähert, dann kann man ein merkwürdiges Phänomen beobachten. Kurz vor dem Übergang des Systems vom Einphasen- in das Zweiphasengebiet überzieht sich die Lösung mit einer perlmuttartigen Opaleszenz. Diese *kritische Opaleszenz* wird durch die Streuung des Lichtes an kleinen Bereichen mit geringfügig verschiedenen Dichten hervorgerufen. Diese Bereiche bilden sich in der Flüssigkeit kurz vor der Trennung der beiden Phasen. Röntgenuntersuchungen

haben gezeigt, daß solche Bereiche auch noch mehrere Grade oberhalb der kritischen Temperatur existieren*.

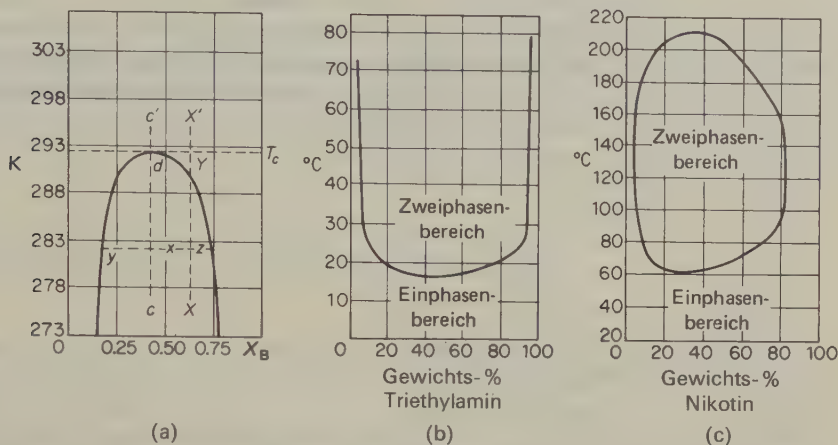


Abb. 7.13 Partielle Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten. (a) *n*-Hexan/Nitrobenzol. (b) Triethylamin/Wasser. (c) Nikotin/Wasser.

Merkwürdigerweise liegt bei manchen Systemen die kritische Lösungstemperatur in einem Minimum. Bei höheren Temperaturen besteht das System aus zwei Phasen; bei allmählicher Abkühlung erreicht man eine Temperatur, bei der die beiden Phasen in jedem Verhältnis mischbar sind. Ein Beispiel hierfür ist das System Triethylamin/Wasser (Abb. 7.13b), das eine untere kritische Lösungstemperatur von 18,5°C bei $1,013 \cdot 10^5$ Pa Druck zeigt. Man beachte den starken Löslichkeitsanstieg, wenn sich die Temperatur diesem Punkt nähert. Dieses eigenartige Verhalten legt die Vermutung nahe, daß negative Abweichungen vom Raoultschen Gesetz (z. B. Verbindungsbildung) bei tiefen Temperaturen so stark werden, daß sie für die Nichtmischbarkeit verantwortlichen positiven Abweichungen aufheben.

Endlich wurden noch Systeme gefunden, die sowohl eine obere als auch eine untere kritische Lösungstemperatur besitzen. Solche Systeme findet man vor allem bei höheren Drücken, so daß die Annahme recht plausibel ist, daß alle Systeme mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur bei hinreichend hohen Temperaturen und Drücken auch eine obere kritische Lösungstemperatur zeigen. Das System Nikotin/Wasser (Abb. 7.13c) zeigt schon bei Atmosphärendruck zwei kritische Temperaturen.

* G. BRADY, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 45.

19. Thermodynamische Bedingung für eine Phasentrennung

Die Deutung der *Mischungslücke* in diesen Systemen beruht auf der freien Mischungsenthalpie. Abb. 7.14 zeigt an drei Beispielen, wie sich die freie Mischungsenthalpie $\Delta G^M (= \Delta G$ in [7.14]) mit der Zusammensetzung eines binären Systems ändert. (Als Beispiel für diese Diskussion können wir eines der Systeme der Abb. 7.13 bei drei verschiedenen Temperaturen betrachten; eine dieser Temperaturen ist die kritische Lösungstemperatur.)

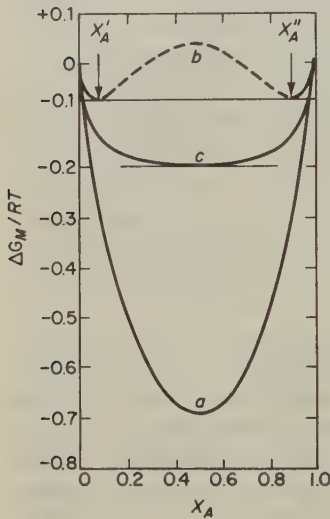


Abb. 7.14 Freie Mischungsenthalpie.

- (a) Eine flüssige Phase.
- (b) Zwei flüssige Phasen.
- (c) System im kritischen Punkt.

Im Falle *a* sind die Komponenten beliebig miteinander mischbar. Das Kriterium für dieses Verhalten ist, daß die $G^M(X)$ -Kurve über den gesamten Bereich von X konvex verläuft. Bedingung für völlige Mischbarkeit ist also:

$$(\partial^2 G^M / \partial X^2) > 0$$

Die gestrichelte Kurve zwischen den Punkten X'_A und X''_A für den Fall *b* ist hypothetisch; sie zeigt den berechneten Verlauf von G^M in diesem Bereich für eine einzelne flüssige Phase. Sie besitzt zwei Wendepunkte, für die $(\partial^2 G^M / \partial X^2) = 0$ ist. In jedem Punkt zwischen X'_A und X''_A kann G^M erniedrigt werden, wenn das System in zwei flüssige Phasen zerfällt, eine mit der Zusammensetzung X'_A , die andere mit der Zusammensetzung X''_A . Diese Zusammensetzungen entsprechen den Punkten am Ende einer Verbindungsline zwischen konjugierten Lösungen im üblichen TX -Diagramm.

Der Grenzfall *c* zeigt ein System im kritischen Punkt, also bei der kritischen Lösungstemperatur. Auf dem Weg zu diesem Zustand sind die Minima in der Kurve allmählich zusammengedrückt, bis sie im kritischen Punkt ein einziges,

flaches Minimum bilden. Die Bedingung für den kritischen Punkt lautet:

$$(\partial^2 G / \partial X^2) = (\partial^3 G / \partial X^3) = 0$$

Aus theoretischen Überlegungen geht hervor, daß diese höheren Ableitungen von G außerordentlich empfindlich gegenüber kleinen Änderungen in den zwischenmolekularen Kräften sind, mit denen wir die Eigenschaften von Lösungen zu erklären versuchen.

20. Thermodynamik nichtidealer Lösungen

Die thermodynamischen Eigenschaften nichtidealer Lösungen zeigen sich am deutlichsten bei der Berechnung der Unterschiede zwischen den Werten für den realen Fall und jenen Werten, die ideale Lösungen bei derselben Zusammensetzung zeigen würden. Solche Differenzen nennt man *Überschußfunktionen*. Als Beispiel betrachten wir die freie Enthalpie einer Komponente A:

$$\text{Reale Lösung:} \quad G_A - G_A^\bullet = RT \ln a_A = RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

$$\text{Ideale Lösung:} \quad G_A^{\text{id}} - G_A^\bullet = RT \ln X_A$$

$$\text{Überschußfunktion:} \quad G_A^{\text{ex}} = G_A - G_A^{\text{id}} = RT \ln \gamma_A$$

Die Überschußfunktion für eine binäre Lösung von A und B lautet:

$$\Delta G_M^{\text{ex}} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \quad [7.45]$$

Da bei der Herstellung einer idealen Mischung ΔH und ΔV null sind, sind in diesem Fall die Überschußfunktionen ΔH^{ex} und ΔV^{ex} einfach die Mischungsfunktionen. Für die Überschußentropie gilt:

$$\Delta S_M^{\text{ex}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_M^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_{P, X}$$

HILDEBRAND hat 1929 das Konzept der *regulären Lösung* eingeführt, deren Mischungsentropie virtuell dem Idealfall entspricht, wogegen die Mischungsenthalpie ΔH beträchtlich von null abweichen kann.

Wenn beim Mischungsvorgang eine Volumenänderung auftritt, bewirkt dieses ΔV selbst eine gewisse Entropieänderung. Die bei konstantem Druck bestimmte Überschußentropie ΔS_P^{ex} bedarf also einer Korrektur, durch die man zur Überschußentropie des Mischungsvorgangs bei konstantem Volumen, ΔS_V^{ex} gelangt; diese Größe wird beim Vergleich mit theoretischen Modellen für ΔS (z. B. für Berechnungen auf der Basis der statistischen Mechanik) benötigt. Nach SCATCHARD

gilt für diese Korrektur*

$$\Delta S_P - \Delta S_V = (\alpha/\beta) \Delta V \quad [7.46]$$

Hierin sind α der thermische Ausdehnungskoeffizient und β die Kompressibilität. In Abb. 7.15 sind die Überschußfunktionen für Lösungen von CH_3I in drei verschiedenen Chlormethanen dargestellt**. Es ist bemerkenswert, daß die Überschußentropie des Mischungsvorganges bei konstantem Volumen, ΔS_V^{ex} , für die Lösungen in CH_2Cl_2 und CCl_4 sehr klein ist; es handelt sich hier also näherungsweise um reguläre Lösungen nach der Definition von Hildebrand.

Tab. 7.4 zeigt einige Überschußfunktionen für binäre Lösungen von Flüssigkeiten***. Wie für eine flüssige Mischung zu erwarten, ist $\Delta G_P \approx \Delta A_V$.

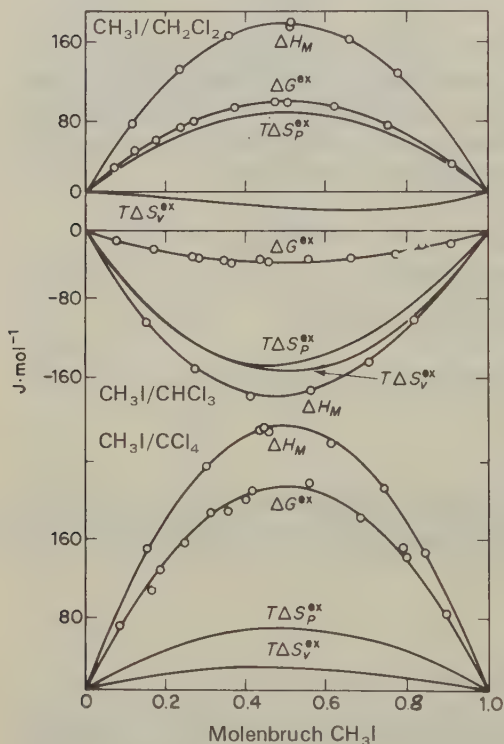


Abb. 7.15 Thermodynamische Überschußfunktionen: CH_3I + Chlormethane bei 298 K.

$$S_P = S_V + \int_V^{V+\Delta V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV'$$

Nach der MAXWELLSchen Gleichung [3.46] ist $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V = \alpha/\beta$. Wenn wir den Quotienten α/β als konstant ansehen, hat das Integral den Wert $(\alpha/\beta) \Delta V$.

** E. A. MOELWYN-HUGHES und R. W. MISSEN, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 607.

*** R. L. SCOTT, *J. Phys. Chem.* 64 (1963) 1241.

	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta V_P^{\text{ex}}}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_P^{\text{ex}}}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta A_V^{\text{ex}}}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_P^{\text{ex}}}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta U_V^{\text{ex}}}{\text{J mol}^{-1}}$
Benzol + Ethylenchlorid	298	0,24	25,9	26,8	60,7	- 32,6
Benzol + CCl ₄	308	0,01	81,6	81,6	109	106
Aceton + CS ₂	308	1,06	1050	1040	1460	1120
Pentan + CCl ₄	273	- 0,5	318	318	314	427
n-Hexan + n-Perfluorhexan	298	4,84	1350	1320	2160	1230

Tab. 7.4 Thermodynamische Funktionen für den Mischvorgang bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen für $X = 0,5$.

21. Gleichgewichte zwischen flüssiger und zwei festen Phasen: Einfache eutektische Diagramme

Binäre Systeme, bei denen die flüssigen Phasen in jedem Verhältnis mischbar, die festen Phasen jedoch gegenseitig unlöslich sind, zeigen das einfache Schmelzdiagramm der Abb. 7.16. Beispiele für Systeme dieser Art gibt Tab. 7.5.

Komponente A	$\frac{\text{Fp. A}}{\text{K}}$	Komponente B	$\frac{\text{Fp. B}}{\text{K}}$	Eutektikum	
				Fp./K	Mol-% B
CHBr ₃	280,5	C ₆ H ₆	278,5	247	50
CHCl ₃	210	C ₆ H ₅ NH ₂	267	202	24
Picrinsäure	395	Trinitrotoluol	353	333	64
Sb	903	Pb	599	519	81
Cd	594	Bi	444	417	55
KCl	1063	AgCl	724	579	69
Si	1685	Al	930	851	89
Be	1555	Si	1685	1363	32

Tab. 7.5 Systeme mit einfachen eutektischen Diagrammen.

Wir betrachten das Verhalten einer Lösung der Zusammensetzung X beim Abkühlen entlang der Isoplethe XX' . Wenn der Punkt P erreicht ist, beginnt der reine Festkörper A sich aus der Lösung abzuscheiden. Die verbleibende Lösung reichert sich daher mit B an; wir bewegen uns hierbei entlang der abfallenden Linie PE . An jedem beliebigen Punkt Q im Zweiphasenbereich sind die relativen Mengen an reiner Komponente A und restlicher Lösung durch das Verhältnis der Abschnitte auf der Verbindungslinie gegeben. Wenn der Punkt R erreicht ist, hat die restliche Lösung die eutektische Zusammensetzung E . Weitere Abkühlung resultiert nun in der gleichzeitigen Abscheidung einer festen Mischung

(mikrokristallines Gemisch) aus A und B in relativen Mengen, die sich aus der Lage des Punktes *E* ergeben.

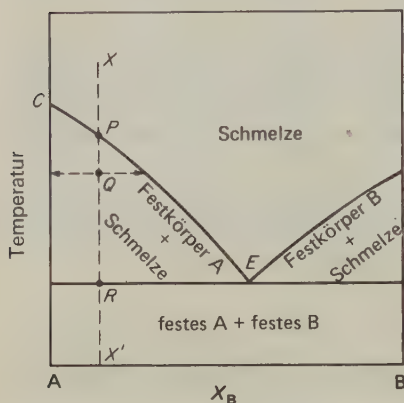


Abb. 7.16a Einfaches eutektisches Diagramm für zwei Komponenten A und B, die in der Schmelze in jedem Verhältnis mischbar sind, im festen Zustand jedoch keine gegenseitige Löslichkeit zeigen.

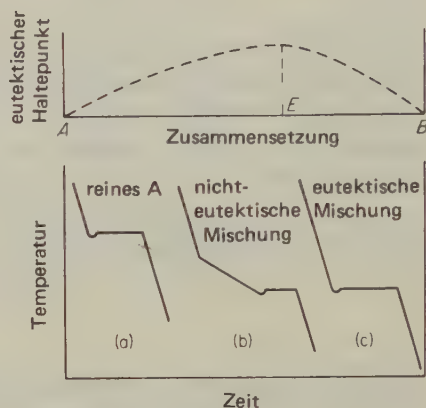


Abb. 7.16b Abkühlungskurven eines binären Systems mit Eutektikum.

Im eutektischen Punkt eines isobaren Diagramms herrscht Invarianz. Da drei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, gilt $f = c - p + 2 = 4 - 3 = 1$; diese verbleibende Freiheit wird durch die Bedingung konstanten Druckes aufgebraucht.

Eine wichtige Methode für die Untersuchung binärer Systeme ist die Messung von Abkühlungskurven. Die homogene Schmelze befindet sich in einer Wärmeisolation; während sie sich langsam abkühlt, wird die Temperatur kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen gemessen. Beispiele für solche Abkühlungskurven zeigt Abb. 7.16b. Die Kurve *a* für den reinen Stoff A fällt allmählich ab, bis der Erstarrungspunkt von A erreicht ist. Hier tritt (meist nach einer kurzen Unterkühlungsperiode) ein Knick in der Kurve auf: Beginn der Erstarrung, Abgabe der Schmelzenthalpie. Die Kurve bleibt nun horizontal, bis die ganze Schmelze erstarrt ist. Anschließend sinkt die Temperatur weiter ab. Die Kurve *b* zeigt den Abkühlungsprozeß entlang der Isoplethe *XX'* für ein binäres System. Im Punkt *P* scheiden sich die ersten Kristallite A aus der Schmelze aus; in der Abkühlungskurve tritt ein Knick auf, und die Temperatur fällt langsamer ab. Wenn die eutektische Temperatur erreicht ist, biegt die Abkühlungskurve in eine Horizontale ein: Das Eutektikum beginnt sich abzuschcheiden. Das System wird wieder invariant; die Temperatur bleibt konstant. Wenn das System von vornherein die eutektische Zusammensetzung hat, beobachtet man die Abkühlungskurve *c*.

Zur Strukturuntersuchung von Legierungen bedient man sich meist des Mikroskops. Hierbei zeigt sich oft eine Struktur, wie sie nur durch die Abkühlung einer Schmelze entstanden sein kann, analog der Isoplethe *XX'* der Abb. 7.16a. Diese



Abb. 7.17 Mikroschliff bei 50facher Vergrößerung einer Legierung aus 80% Pb und 20% Sb; die Kristalle von Sb in einer eutektischen Matrix sind deutlich zu sehen. (Arthur Phillips, Yale University.)

Struktur ist dadurch charakterisiert, daß Kristallite des reinen Metalls in einer Matrix der mikrokristallinen, fein verteilten eutektischen Mischung eingebettet sind. Hierfür gibt Abb. 7.17 ein Beispiel.

22. Verbindungsbildung

Wenn man äquimolare Mengen Anilin und Phenol zusammenschmilzt, dann kristallisiert beim Abkühlen eine definierte Verbindung der Zusammensetzung $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$. Reines Phenol schmilzt bei 413 K, reines Anilin bei 267 K, die Molekelverbindung bei 304 K. Das vollständige *TX*-Diagramm dieses Systems (Abb. 7.18) ist typisch für viele Fälle, in denen stabile Verbindungen als feste Phasen auftreten. Am bequemsten läßt sich ein solches Diagramm betrachten und deuten, wenn man einen vertikalen Schnitt durch das Maximum macht und das Diagramm solchermassen in zwei Teile teilt. Man erhält zwei direkt aneinander anschließende eutektische Diagramme, links das aus Phenol und der Additionsverbindung, rechts das aus der Additionsverbindung und Anilin. In Abb. 7.18 sind außerdem die Existenzbereiche für die verschiedenen Phasen angegeben. Ein Maximum wie das in Punkt *C* deutet die Bildung einer Verbindung mit *kongruentem Schmelzpunkt* an; wenn man einen Festkörper $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$ auf 304 K erhitzt, dann schmilzt er zu einer Flüssigkeit identischer Zusammensetzung. Solche Verbindungen mit kongruentem Schmelzpunkt lassen sich durch die Methode der Abkühlungskurve leicht entdecken. Die Abkühlungskurve einer solchen Schmelze zeigt keine Abflachung mit nachfolgendem eutektischem Haltepunkt, sondern lediglich den knickartigen Übergang in die Horizontale.

In einigen Systemen treten feste Verbindungen auf, die keine Schmelzen mit der Zusammensetzung des Festkörpers bilden. Sie zersetzen sich vielmehr, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist. Ein Beispiel hierfür ist das System Quarz/Aluminiumoxid (Abb. 7.19), in dem eine Verbindung $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Mullit) auftritt. Wenn

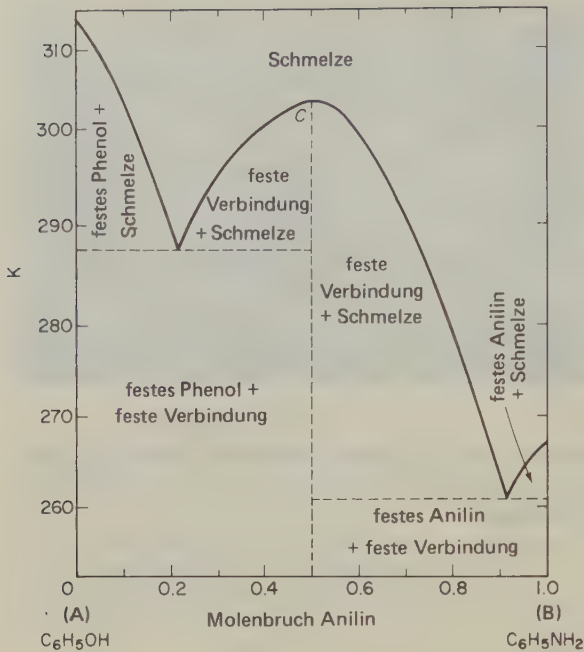


Abb. 7.18 Phasendiagramm eines Systems mit Verbindungsbildung (Phenol/Anilin).

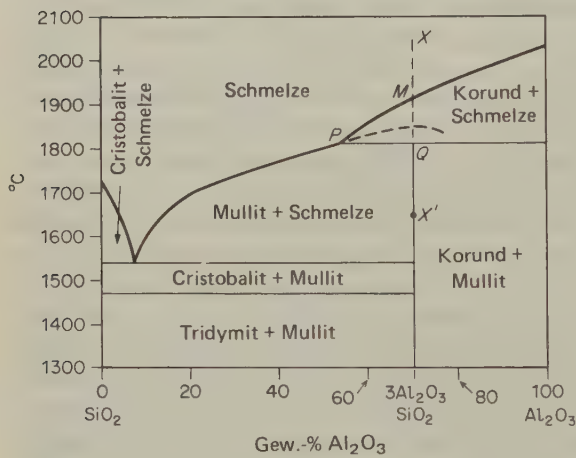


Abb. 7.19 System mit Peritektikum ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

man eine Schmelze mit 40% Al_2O_3 langsam abkühlt, dann beginnt bei 1780°C die Abscheidung von festem Mullit. Isoliert man etwas von dieser festen Verbindung und erhitzt erneut entlang der Linie XX' , dann zersetzt sie sich bei 1800°C in festen Korund und eine flüssige Lösung (Schmelze) mit der Zusammensetzung **P**. Dieser Vorgang läßt sich folgendermaßen formulieren: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3$

+ Lösung. Eine solche Änderung nennt man inkongruentes Schmelzen, da sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit von der des Festkörpers unterscheidet. Den Punkt *P* nennt man den *inkongruenten Schmelzpunkt* oder den *peritektischen Punkt* (τεκτειν, schmelzen; περι, rundherum). Daß diese Bezeichnung sehr passend ist, wird klar, wenn man den Ablauf der Ereignisse bei der allmählichen Abkühlung einer Lösung der Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ entlang der Linie *XX'* folgt. Wenn der Punkt *M* erreicht ist, beginnt fester Korund (Al_2O_3) sich aus der Schmelze abzuscheiden. Diese reichert sich daher mit SiO_2 an; wir bewegen uns entlang der Linie *MP*. Wenn die Temperatur unter die des Peritektikums bei *P* fällt, dann reagiert der zuvor abgeschiedene Korund mit der ihn umgebenden Schmelze zu Mullit: Schmelze + $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ Mullit. Entnimmt man dem System



Abb. 7.20 Legierung aus 90% Al und 10% Fe, abgeschreckt aus der Schmelze (1200°C) mit einer Geschwindigkeit $>500^\circ\text{C min}^{-1}$. In einer Matrix aus einer stabilen Verbindung Al_6Fe kristallisiert eine metastabile Phase in zehnstrahligen dendritischen Sternen. Eine Elektronenbeugungs-Mikroanalyse zeigte, daß die metastabile Verbindung eisenreicher war als Al_6Fe . (C. Adam und L. M. Hogan, Dept. of Mining and Metallurgical Engineering, University of Queensland.)

beim Punkt *Q* eine Probe, dann stellt man fest, daß der Festkörper aus zwei Phasen besteht, nämlich einem Kern aus Korund, der von einer Hülle aus Mullit umgeben ist. Von diesem charakteristischen Phänomen wurde die Bezeichnung *Peritektikum* abgeleitet.

Eine bestimmte Mikrostruktur läßt sich bei Festkörpern oft dadurch erhalten, daß man die Schmelze mit einer bestimmten Geschwindigkeit abkühlt oder abschreckt. Abb. 7.20 zeigt eine ungewöhnliche Struktur, die durch extrem rasches Abkühlen einer Al-Fe-Legierung erhalten wurde.

23. Feste Lösungen

In der Theorie der Phasengleichgewichte unterscheiden sich feste Lösungen nicht von irgendwelchen anderen Lösungen; sie stellen einfach feste Phasen dar, die mehr als eine Komponente enthalten. Das Phasengesetz macht ja keine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Arten von Phasen (Gas, Flüssigkeit oder Festkörper), es beschäftigt sich vielmehr mit der Frage, wieviel Phasen miteinander koexistent sind. Die meisten der in dem vorhergehenden Kapitel als typisch für flüssig-gasförmige oder flüssig-flüssige Systeme beschriebenen Diagramme finden daher ihre Analoga in fest-flüssigen oder fest-festen Systemen.

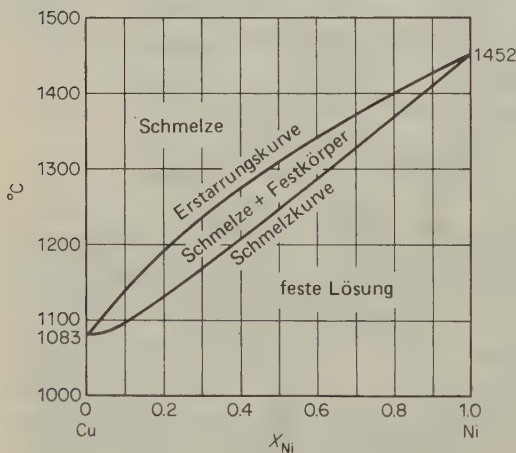
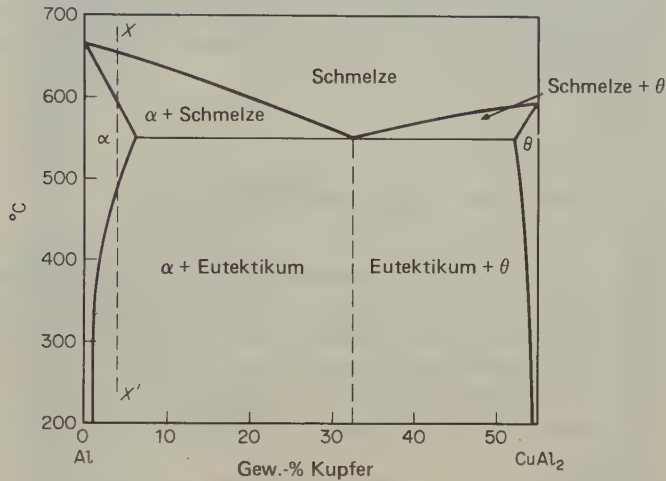


Abb. 7.21 System mit völliger Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustand (Kupfer/Nickel).

Aufgrund ihrer Struktur lassen sich zwei Klassen von festen Lösungen unterscheiden. *Substitutionsmischkristalle* entstehen dann, wenn bestimmte Atome oder Atomgruppierungen in einem bestehenden Kristallgitter (dem des »Solvens«) durch andere Atome oder Atomgruppierungen (des »Solvendums«) ausgetauscht werden. Nickel hat z. B. eine flächenzentriert-kubische Struktur, bei der sich die Nickelatome beliebig durch Kupferatome ersetzen lassen. Eine solche gegenseitige Er-

setzbarkeit von Atomen (Ionen, Molekeln) ist nur möglich, wenn die auszutauschenden Teilchen im Gitter den gleichen Raum einnehmen. Man erhält so eine lückenlose Reihe von Mischkristallen beliebiger Zusammensetzung. Binäre Systeme dieser Art lassen sich durch *fraktionierte Kristallisation* in ihre Komponenten zerlegen; Abb.7.21 läßt sich in diesem Zusammenhang wie Abb.7.7 (fraktionierte Destillation) diskutieren. – Viele technisch wichtige Legierungen sind Substitutionsmischkristalle: Constantan (60 Cu, 40 Ni), Monel (60 Cu, 35 Ni, 5 Fe), Schmuck- und Zahngold (Au, Ag).

Abb. 7.22 System mit begrenzter Mischbarkeit der Komponenten (Al/CuAl₂). Al-Cu-Legierungen mit bis zu 6% Kupfer härten durch Alterung.



Einlagerungsmischkristalle entstehen dann, wenn die Atome oder Atomgruppierungen des Solvendums auf Zwischengitterplätzen in der Kristallstruktur des »Solvens« eingelagert werden. Eine solche Einlagerung kann in nennenswertem Umfang nur dann eintreten, wenn die Teilchen des Solvendums wesentlich kleiner sind als die des Solvens. Beispiele für Einlagerungsmischkristalle sind Kohlenstoff in Kobalt, Austenit (Kohlenstoff in γ -Eisen) und Platinwasserstoff.

Das in Abb.7.16a gezeigte eutektische Diagramm stellt für intermetallische Systeme meist eine unzulässige Vereinfachung dar. Es impliziert für den festen Zustand eine völlige Nichtmischbarkeit. Die meisten Mehrstoffsysteme zeigen ein Verhalten, das zwischen diesem einen Extrem und dem anderen der beliebigen gegenseitigen Mischbarkeit liegt; sie zeigen in festem Zustand eine Mischungslücke, die sich mehr oder minder weit durch das Diagramm erstreckt und mit abnehmender Temperatur meist beträchtlich zunimmt. Einen besonders interessanten Fall zeigt Abb.7.22 (Al, Cu). Hierbei ist nur der Teil des Systems berücksichtigt, der sich vom reinen Aluminium bis zu der intermetallischen Verbindung CuAl₂ erstreckt. Die feste Lösung des Kupfers in Aluminium nennt man die α -Phase; die feste Lösung des Aluminiums in der Verbindung CuAl₂ nennt man die θ -Phase.

Das Phänomen der Härtung durch *Alterung* von Legierungen wird durch den Ein-

fluß der Temperatur auf die Mischungslücke in festen Lösungen erklärt. Wenn man eine Schmelze aus 96% Al und 4% Cu langsam entlang XX' abkühlt, dann erstarrt sie zu einer weichen und duktilen Phase α . Wenn man diese rasch auf Zimmertemperatur abschreckt, wird sie metastabil. Da Änderungen in festem Zustand meist sehr langsam vonstatten gehen, kann eine solche metastabile Lösung bei Zimmertemperatur für einige Zeit beständig bleiben. Endlich verwandelt sie sich jedoch in die stabile Form, die eine Mischung aus zwei Phasen darstellt, nämlich der festen Lösung α und der festen Lösung θ . Diese Zweiphasenlegierung ist härter und weniger duktil als die homogene feste Lösung α . Der genaue Mechanismus dieses Härtungsprozesses wurde noch nicht aufgeklärt; man weiß jedoch, daß er auf dem Übergang eines Einphasensystems in ein Zweiphasensystem beruht.

24. Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm

Keine Diskussion von Phasendiagrammen wäre vollständig ohne das Eisen-Kohlenstoff-System, das die Basis für die Eisenmetallurgie darstellt. Von größtem Interesse ist jener Teil des Diagramms, der sich vom reinen Eisen bis zur Verbindung Eisencarbid oder Zementit, Fe_3C , erstreckt (Abb. 7.23).

Reines Eisen existiert in drei Modifikationen. Bis 910°C stabil ist das kubisch-raumzentrierte α -Eisen. Bei 910°C wandelt sich das α -Eisen in das kubisch-

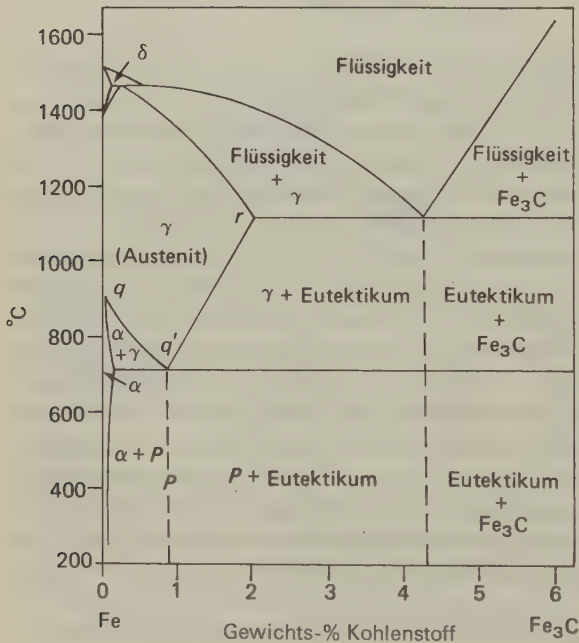


Abb. 7.23 Eisen-Zementit-Phasendiagramm (J. B. Austin, *Metals Handbook*, Am. Soc. for Metals, Cleveland 1948).

flächenzentrierte γ -Eisen um. Dieses verwandelt sich bei 1401°C wieder in eine kubisch-raumzentrierte Modifikation, das δ -Eisen. Feste Lösungen von Kohlenstoff in Eisen nennt man *Ferrit*.

Wenn wir einmal von dem kleinen Existenzbereich des δ -Ferrits absehen, dann stellt der obere Teil des Diagramms ein typisches Beispiel für die begrenzte gegenseitige Löslichkeit fester Phasen dar.

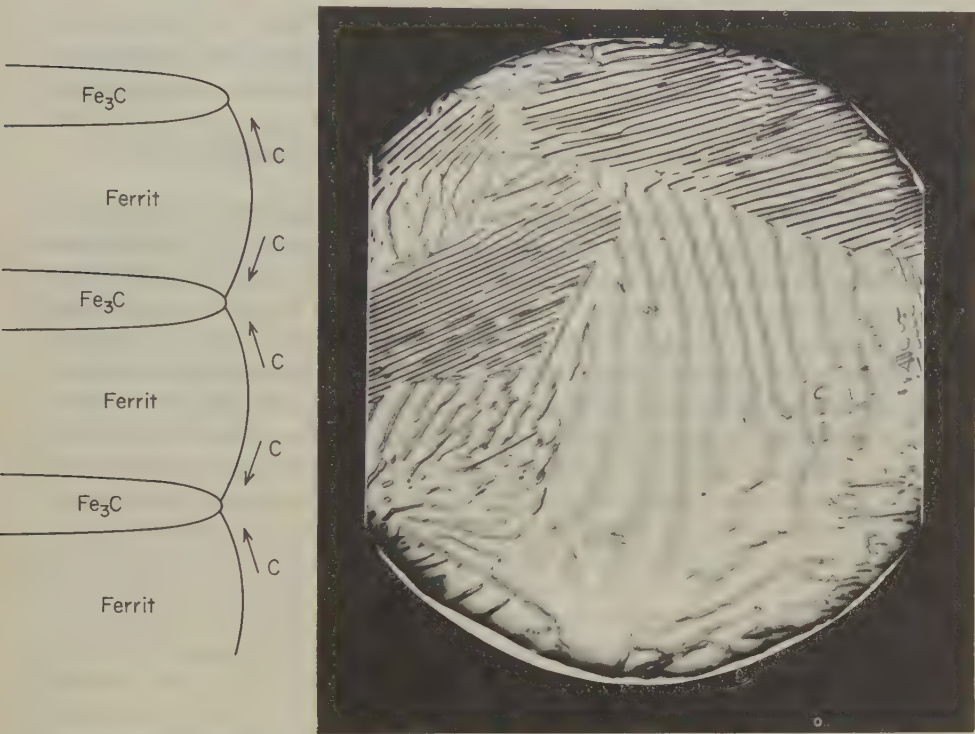


Abb. 7.24 Bildung (schematisch) und Aussehen von Perlit. (Bei 1250facher Vergrößerung.) (U.S. Steel Corporation Research Center.)

Die Kurve qq' zeigt, wie die Umwandlungstemperatur für den Übergang vom α - zum γ -Ferrit durch die Einlagerung von Kohlenstoff auf Zwischengitterplätze des Eisens erniedrigt wird. Die mit α gekennzeichnete Fläche stellt den Existenzbereich fester Lösungen von Kohlenstoff in α -Eisen dar. Die mit γ gekennzeichnete Fläche bedeutet den Existenzbereich fester Lösungen von Kohlenstoff in γ -Eisen (*Austenit*). Die Umwandlungstemperatur $\alpha \rightarrow \gamma$ hat bei q' ein Minimum erreicht; hier trifft die Kurve auf die Linie rq' , die die Löslichkeit von Kohlenstoff in festem γ -Eisen repräsentiert. Einen Punkt q' , der ein Eutektikum bei koexistenten festen Phasen charakterisiert, nennt man einen *eutektoiden Punkt*.

Beim eutektoiden Zerfall des Austenits entstehen zwei Phasen: das α -Ferrit und das Zementit. Diese Phasen bilden eine Lamellenstruktur alternierender Bänder, die man *Perlit* nennt. Wenn das System die eutektoide Zusammensetzung hat, dann besteht der Stahl vollständig aus Perlit. Ist die Mischung reicher an Kohlenstoff, hat sie also eine *hypereutektoide* Zusammensetzung, dann enthält der Stahl zusätzlich zu den Zementitbändern im Perlit noch weitere Zementitkristallite. Wenn man einen *hypoeutektoiden* Stahl langsam abkühlt, dann können sich zusätzlich Ferritkristallite bilden.

Abb. 7.24 zeigt die Bildung und das Aussehen des Perlits. Die erste Stufe bei der Entstehung des Perlits scheint die Bildung eines Mikrokristallits aus Zementit zu sein. Während dieser allmählich anwächst, entzieht er der austenitischen Umgebung Kohlenstoff. Hierauf bilden sich an der Oberfläche des Zementits Ferritkeime, da niedrige Kohlenstoffkonzentrationen die Umwandlung von α - in γ -Eisen begünstigen.

Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm der Abb. 7.23 erklärt den Unterschied zwischen den verschiedenen Stählen und Gußeisen. Eisen mit weniger als 2% Kohlenstoff liefert beim Erwärmen eine homogene feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen, nämlich den Austenit. In diesem Zustand läßt sich das Eisen, oder besser die Eisen-Kohlenstoff-Legierung, leicht schmieden oder irgendeiner anderen Formveränderung unterwerfen. Beim Abkühlen zerfällt das System in zwei Phasen. Zementit ist ein hartes, sprödes Material; sein Auftreten in perlitischen Stählen ist verantwortlich für deren Härte und mechanische Widerstandsfähigkeit. Die Art des Abkühlens oder Abschreckens bestimmt das Ausmaß der Phasentrennung und der Korngröße der beiden Phasen. Die hierbei erzielten mechanischen Eigenschaften lassen sich noch zusätzlich durch Abschrecken und Tempern modifizieren.

25. Statistische Mechanik von Lösungen

Wenn wir die Eigenschaften zweier reiner Komponenten kennen, dann können wir die Mischungsbildung theoretisch behandeln. Dies kann sogar weniger schwierig sein als die Theorie der Eigenschaften der reinen Komponenten.

Als statistisch-mechanisches Modell legen wir eine perfekte Lösung von N_A Molekeln A in N_B Molekeln B zugrunde. Wenn Z_A und Z_B die Zustandssummen für die reinen Stoffe A und B sind, dann gilt für die Zustandssumme der Mischung:

$$Z_{AB} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} Z_A Z_B \quad [7.47]$$

Der kombinatorische Faktor $(N_A + N_B)!/N_A! N_B!$ ist die Zahl der verschiedenen Anordnungen, die die Molekeln A und B durch Platzwechsel innerhalb der Lösung annehmen können. Bei diesem Modell müssen die Molekeln A und B gleiche

Eigenschaften besitzen; jede Molekel im System muß sich also im selben intermolekularen Kraftfeld befinden, unabhängig von der Identität ihrer Nachbarn. Diese Situation und die Zustandssumme [7.47] entsprechen genau den Kriterien, die wir früher für eine ideale Lösung aufgestellt haben. Da $A = -kT \ln Z$ ist, liefert [7.47] für die HELMHOLTZsche freie Mischungsenergie ΔA^M den folgenden Ausdruck:

$$\Delta A^M = (N_A + N_B)kT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Da für eine ideale Mischung $\Delta U^M = 0$ und für einen isothermen Mischungsvorgang $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ ist, gilt für die Mischungsentropie nach [7.31]:

$$\Delta S^M = -(N_A + N_B) \cdot k \cdot (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Bei realen Lösungen ist $\Delta U^M \neq 0$; in diesem Fall muß die Zustandssumme Z_{AB} der Mischung für ein Modell berechnet werden, das Terme für die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen A und A, B und B sowie zwischen A und B enthält.

Wir müssen nun einige Annahmen machen, die nur näherungsweise gültig sind. Zunächst trennen wir die Translationsfreiheitsgrade von den inneren Freiheitsgraden, so daß wir wie bei der statistisch-mechanischen Behandlung eines Gases [5.48] für eine Lösung schreiben können:

$$Z = Z_t \cdot Z_{int} \quad [7.48]$$

Diese Annahme trifft am besten zu für Mischungen mit nahezu kugelförmigen Molekeln wie CCl_4 und SiCl_4 . Sie ist immer noch recht gut für nichtsphärische, aber unpolare Molekeln; auch in diesem Falle ist die Größe der Wechselwirkungskräfte nur wenig richtungsabhängig. Auf polare Molekeln läßt sich die vereinfachende Annahme [7.48] nicht mehr anwenden, da die Rotation einer Molekel in diesem Fall stark von der Lage und Orientierung ihrer Nachbarn abhängt. Wir werden uns hier auf Fälle beschränken, für die [7.48] eine befriedigende Näherung darstellt; hier hängt die freie Überschußenergie (ΔG^{ex} oder ΔA^{ex}) ausschließlich von der Translationszustandssumme ab, da sich die Beiträge der inneren Freiheitsgrade gegenseitig aufheben.

Wir wenden nun Einfachheit halber die klassische Form von Z_t wie in [5.55] an:

$$Z_t = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int \exp\left(\frac{-\hat{H}}{kT}\right) dp_1 \cdots dp_{3N} dq_1 \cdots dq_{3N} \quad [7.49]$$

Die Integration der Impulse erstreckt sich von $-\infty$ bis $+\infty$, die der Koordinaten über das gesamte Volumen des Systems. Für den Hamiltonoperator gilt:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 + U(q_1 \cdots q_{3N})$$

Wenn wir diesen Ausdruck in [7.49] einsetzen, dann liefert die Integration über die Impulse (vgl. S. 236):

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}$$

Dieser Faktor kann nicht zur freien Mischungsenergie beitragen; normalerweise geht er in die Funktion Z_{int} ein, wobei man die Funktion Z'_{int} erhält. Es bleibt nur noch der Faktor

$$Q = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) dq_1 \dots dq_{3N} \quad [7.50]$$

übrig, das *Konfigurationsintegral* oder die Zustandssumme für die potentielle Energie. Wenn wir diese Funktion aus den Eigenschaften der individuellen Molekeln bestimmen könnten, wären wir einer vollständigen statistisch-mechanischen Theorie der Flüssigkeiten und imperfekten Gase schon recht nahe. Die Ausdehnung von Q auf eine Lösung zweier Komponenten A und B liefert uns:

$$Q = \frac{1}{N_A! N_B!} \int \cdots \int \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) dq_1 \dots dq_{3N} \quad [7.51]$$

Wir müssen nun die Diskussion der Versuche zur Bestimmung der eigentlichen Funktion Q bis zum 19. Kapitel (Flüssigkeiten) zurückstellen und beschränken uns auf die Anwendung von [7.51] in der Theorie der Lösungen*.

Eine brauchbare Basis für die Lösung des Problems liefert uns ein *Gittermodell*. Wir gehen von der Vorstellung aus, daß jede Molekel A und B einen bestimmten Platz in einem starren Raumgitter einnimmt. Das Volumen dieses Modells ist dann durch $N_A + N_B$ sowie durch die Forderung $\Delta V^{ex} = 0$ festgelegt. Wir nehmen nun an, daß die potentielle Energie U in zwei Terme aufgespalten werden kann: (1) Die Wechselwirkungsenergie zwischen den in ihrer Gleichgewichtslage im Gitter ruhenden Molekeln und (2) die auf die Schwingungen der Molekeln um ihre Gleichgewichtslage zurückzuführende Energie. Es ist dann:

$$Q = Q_{\text{Gitter}} + Q_{\text{Schwingung}}$$

Für den einfachsten Fall nehmen wir an, daß bei der Mischung der Komponenten nur die Gitterenergie Q_{Gitter} verändert wird. Hiernach würde sich also die freie Mischungsenergie aus der Änderung der Gitterenergie ergeben.

Wir vereinfachen nun das Modell ein weiteres Mal, indem wir nur die Wechselwirkungen zwischen unmittelbaren Nachbarn betrachten. Wenn jede Molekel z nächste Nachbarn hat, dann gibt es im System insgesamt $(N_A + N_B)z/2$ Paare

* Das Standardwerk hierüber stammt von I. PRIGOGINE, *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1957.

nächster Nachbarn, nämlich N_{AA} vom Typ AA, N_{BB} vom Typ BB und N_{AB} vom Typ AB. Es ist dann:

$$zN_A = 2N_{AA} + N_{AB}$$

und

$$zN_B = 2N_{BB} + N_{AB}$$

Nun seien u_{AA} , u_{BB} und u_{AB} die Wechselwirkungsenergien zwischen den jeweiligen Paaren. Dann gilt für die Gitterenergie:

$$\begin{aligned} E_{\text{Gitter}} &= N_{AA}u_{AA} + N_{AB}u_{AB} + N_{BB}u_{BB} \\ &= \frac{1}{2}zN_Au_{AA} + \frac{1}{2}zN_Bu_{BB} + N_{AB}(u_{AB} - \frac{1}{2}u_{AA} - \frac{1}{2}u_{BB}) \end{aligned}$$

Demnach ist $w = u_{AB} - \frac{1}{2}u_{AA} - \frac{1}{2}u_{BB}$ die Mischungsenergie, die wir beim Zusammentreten eines Paares nächster Nachbarn vom Typ AB gewinnen. Die Gitterenergien der reinen Komponenten A und B sind $E_A = \frac{1}{2}zN_Au_{AA}$ und $E_B = \frac{1}{2}zN_Bu_{BB}$. Für die Gitterenergie erhalten wir daher:

$$\begin{aligned} Q_{\text{Gitter}} &= N \sum_{AB} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp[-(E_A + E_B + N_{AB}w)/kT] \\ &= \exp\left[\frac{-(E_A + E_B)}{kT}\right] \sum_{AB} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp\left(\frac{-N_{AB}w}{kT}\right) \end{aligned}$$

Die Summierung führen wir für all die verschiedenen Anordnungen der N_A Molekeln A und N_B Molekeln B durch, die N_{AB} Paare nächster Nachbarn vom Typ AB ergeben.

Für die HELMHOLTZsche freie Mischungsenergie gilt dann:

$$\Delta A^M = -kT \ln \left[\sum g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp(-N_{AB}w/kT) \right] \quad [7.52]$$

Die Bestimmung der Summe in [7.52] entspricht dem im vorhergehenden Kapitel diskutierten *Ising-Problem*. Eine Lösung des eindimensionalen Problems werden wir in 11-17 kennenlernen.

Durch Einsetzen von $w = 0$ in [7.52] erhalten wir:

$$\sum_{AB} g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

und, da $N_A + N_B = N$ ist:

$$\Delta A^M = -kT \ln \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

Dies entspricht [7.47] für perfekte Lösungen.

26. Das Modell von BRAGG-WILLIAMS

Die einfachste Annahme für die Verteilung der AB-Paare im System ist die völliger Regellosigkeit bei der Mischung. Dieses Modell wurde zuerst von BRAGG und WILLIAMS bei der Theorie fester Lösungen von Metallen (Substitutionsmischkristallen) verwendet. Eine völlig regellose Verteilung wäre gleichbedeutend mit dem maximalen Term bei der Summierung von $g(N_A N_B N_{AB})$; dieser maximale Ausdruck ist aber $N!/N_A!N_B!$. Hiermit erhalten wir für die HELMHOLTZsche freie Mischungsentnergie:

$$\Delta A^M = -kT \ln \frac{N!}{N_A!N_B!} + \bar{N}_{AB} w$$

Hierin ist \bar{N}_{AB} einfach der Durchschnittswert von N_{AB} :

$$\bar{N}_{AB} = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}$$

Für das BRAGG-WILLIAMS-Modell gilt daher:

$$\Delta A^M = kT [N_A \ln X_A + N_B \ln X_B] + zw \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \quad [7.53]$$

Der erste Term in dieser Beziehung gibt den Wert für ideale Lösungen, der zweite Term stellt die freie Überschußenergie ΔA^{ex} dar. Die Überschußentropie ist bei dieser Approximation $\Delta S^{\text{ex}} = 0$; die Abweichung vom Idealverhalten ist also nur auf die Überschußenergie ΔU^{ex} zurückzuführen. Nun haben wir in Abb. 7.15 und Tab. 7.4 gesehen, daß sich die freie Überschußenergie ziemlich gleichmäßig in den Entropie- und Energieterm aufteilt; eine Ausnahme bilden nur die *regulären Lösungen*. Für diese liefert das Bragg-Williams-Modell daher vernünftige Lösungen; andere Abweichungen vom Idealverhalten kann es jedoch nicht quantitativ deuten.

Das Bragg-Williams-Modell ist jedoch schon in der Lage, eine Phasentrennung bei niederen Temperaturen für alle jene Fälle vorherzusagen, bei denen $w > 0$ ist. In Abb. 7.25a ist in Übereinstimmung mit der Bragg-Williams-Formel [7.53] $\Delta A^M/kT$ gegen den Molenbruch X_A abgetragen. Wenn die Wechselwirkungsenergie zw wesentlich größer als kT wird, dann zeigt die Funktion der freien Energie genau das in Abb. 7.14 beschriebene Verhalten, das zu einer Phasentrennung führt.

Auch die Dampfdruckkurven können wir nach dem Bragg-Williams-Modell berechnen. Aus [7.53] können wir das chemische Potential einer Komponente A in einer Mischung erhalten, indem wir nach N_A ableiten:

$$\mu_A - \mu_A^\bullet = kT \ln X_A + (1 - X_A)^2 zw$$

Mit [7.25] erhalten wir dann:

$$a_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_A^\bullet} = \frac{P_A}{P_A^\bullet} = X_A \exp \frac{(1 - X_A)^2 z w}{kT}$$

In Abb. 7.25b wurde das Verhältnis P_A/P_A^\bullet gegen den Molenbruch für $zw/kT = 1, 0$ und -2 abgetragen. Für ideale Mischungen, die dem RAOULTSchen Gesetz gehorchen, ist $w = 0$. Für $w > 0$ erhalten wir eine positive Abweichung, für $w < 0$ eine negative. Die auf dem Gittermodell beruhende Bragg-Williams-Theorie gibt uns also eine recht gute allgemeine Deutung einiger Eigenschaften von Lösungen. Dennoch sollten wir dieses Modell für flüssige Mischungen nicht allzu ernst nehmen, da in Flüssigkeiten tatsächlich keine geordnete Gitterstruktur vorhanden ist. Andererseits sollte das Modell für feste Lösungen der Wirklichkeit recht nahekommen.

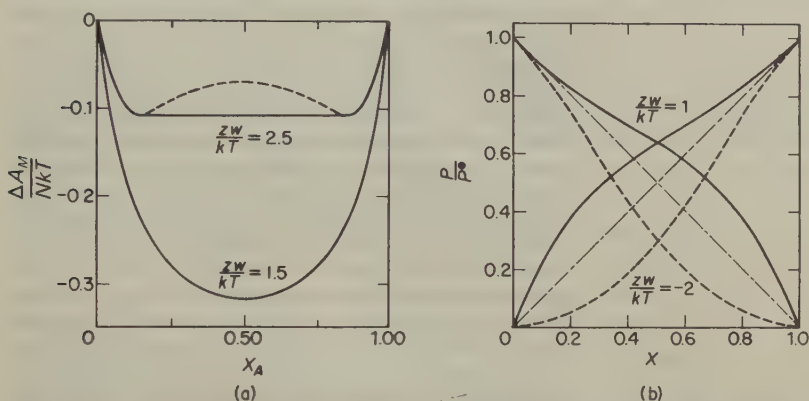


Abb. 7.25 (a) Freie Mischungsenergie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach der Bragg-Williams-Approximation. (b) Nach der Bragg-Williams-Approximation für $zw/kT = 1, 0$ und -2 berechnete Partialdampfdrücke.

Es wäre nun interessant und folgerichtig, die weiteren Entwicklungen in der statistischen Theorie nichtidealer Lösungen zu verfolgen. Der Gegenstand wird jedoch hier immer komplizierter, und wir müssen uns damit begnügen, einen kleinen Einblick in die Natur der Probleme erhalten zu haben. Sicherlich ist es wichtig, das Modell der regellosen Verteilung der Molekeln zu verlassen und auch Fälle zu betrachten, bei denen die zwischenmolekularen Kräfte so spezifisch werden, daß gewisse Vorzugsorientierungen auftreten. Dies würde sich im Auftreten einer Überschußmischungsentropie (entweder positiv oder negativ) auswirken.

Die Theorie der Lösungen ist von großer Bedeutung für die Auswahl geeigneter Lösemittel für synthetische Reaktionen. Bis heute wurde der synthetisch arbeitende Chemiker nicht von der Theorie der Lösungen, sondern von der Vertrautheit mit einem immensen Schatz an empirischen Daten über Lösemittelleffekte geleitet. Mit zunehmendem Verständnis für die Natur von Lösungen sollte es möglich werden, das geeignete Lösemittel für jede Reaktion durch wohlfundierte theoretische Betrachtungen zu finden.

8. Kapitel

Chemische Affinität

Zum Beispiel was wir Kalkstein nennen, ist eine mehr oder weniger reine Kalkerde, innig mit einer zarten Säure verbunden, die uns in Luftform bekanntgeworden ist. Bringt man ein Stück solchen Steines in verdünnte Schwefelsäure, so ergreift diese den Kalk und erscheint mit ihm als Gips; jene zarte, luftige Säure hingegen entflieht. Hier ist eine Trennung, eine neue Zusammensetzung entstanden, und man glaubt sich nunmehr berechtigt, sogar das Wort der Wahlverwandschaft anzuwenden, weil es wirklich aussieht, als wenn ein Verhältnis dem anderen vorgezogen, eins vor dem anderen erwählt würde.

Verzeihen sie mir, sagte Charlotte, wie ich dem Naturforscher verzeihe, aber ich würde hier niemals eine Wahl, eher eine Naturnotwendigkeit erblicken, und diese kaum: denn es ist am Ende vielleicht gar nur die Sache der Gelegenheit. Gelegenheit macht Verhältnisse, wie sie Diebe macht; und wenn von ihren Naturkörpern die Rede ist, so scheint mir die Wahl bloß in den Händen des Chemikers zu liegen, der diese Wesen zusammenbringt. Sind sie aber einmal beisammen, dann gnade ihnen Gott! In dem gegenwärtigen Falle dauert mich die arme Luftsäure, die sich wieder im Unendlichen herumtreiben muß.

Es kommt nur auf sie an, versetzte der Hauptmann, sich mit dem Wasser zu verbinden und als Mineralquelle Gesunden und Kranken zur Erquickung zu dienen. Der Gips hat gut reden, sagte Charlotte, er ist nun fertig, ist ein Körper, ist versorgt, anstatt daß jenes ausgetriebene Wesen noch manche Not haben kann, bis es wieder unterkommt.

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE
Die Wahlverwandschaften, 1809

Die Alchimisten statteten chemische Stoffe zur Erklärung ihrer unterschiedlichen Reaktionsneigung mit menschlichen Qualitäten aus und deuteten die chemische Affinität einfach so, daß Reaktionen dann auftreten müßten, wenn sich die Reaktanden gegenseitig »liebten«. ROBERT BOYLE schrieb über diese Theorien in seinem Buch *The Sceptical Chemist* (1661):

Ich betrachte Freundschaft und Feindschaft als Gemütsbewegungen intelligenter Lebewesen. Ich habe noch keinen gefunden, der mir hätte erklären können, wie solche Appetenzen in unbeseelten Körpern Platz finden können, die bar jeder Kenntnis und jeder Vernunft sind.

Im selben Jahr, im Alter von 19 Jahren, trat ISAAC NEWTON ins Trinity College, Cambridge, ein. Er war ein begeisterter Experimentator und verbrachte viele Stunden in einem Laboratorium im Garten hinter seinen Wohnräumen in Cambridge.

Er ging selten vor 2 oder 3 Uhr nachts zu Bett, manchmal sogar nicht vor 5 oder 6 Uhr ... Insbesondere pflegte er im Frühjahr oder im Herbst über 6 Wochen in seinem Laboratorium zu verweilen, wo das Licht bei Tag und Nacht kaum ausging, während wir abwechselnd wachten und schliefen, bis er seine chemischen Experimente beendet hatte. (So berichtete HUMPHREY NEWTON, sein Vetter und Assistent.)

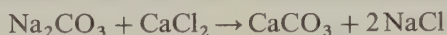
Obwohl Newton niemals ein Buch über Chemie veröffentlichte, warf er in den *Queries* am Ende seines Werkes *Opticks* eine Anzahl wichtiger chemischer Fragen auf. Wahrscheinlich als ein Ergebnis seiner Arbeit über die Gravitationskräfte stellte er die Betrachtung an, ob die Affinität zwischen verschiedenen chemischen Substanzen auf anziehende Kräfte zwischen ihren Atomen oder Teilchen zurückzuführen sei. Tatsächlich war es erst im 19. Jahrhundert möglich, solche Unterscheidungen genau zu treffen. In Query 31 fragte Newton: *Haben nicht die kleinen Teilchen der Körper bestimmte Energien, Wirkungen oder Kräfte, mit denen sie über eine Distanz wirksam werden, und zwar nicht nur auf Lichtstrahlen, indem sie sie reflektieren, beugen oder brechen, sondern auch untereinander, indem sie einen großen Teil der Naturphänomene hervorrufen* Denn es ist wohlbekannt, daß sich Körper wegen der Anziehungskräfte der Gravitation, des Magnetismus und der Elektrizität gegenseitig beeinflussen. Diese Beispiele weisen den Inhalt und den Verlauf der Natur auf und sie machen den Schluß nicht unwahrscheinlich, daß es noch mehr solcher anziehenden Kräfte gibt. Denn die Natur ist sehr konstant und mit sich im Einklang. In welcher Weise diese Anziehungskräfte wirken, möchte ich hier nicht untersuchen. Was ich Anziehungskraft nenne, kann durch einen Impuls oder irgendeine mir unbekannte Wirkung vollzogen werden ...

Die von Newton im Jahre 1714 publizierte Frage erhielt im Jahre 1926 durch die Anwendung der Quantentheorie auf chemische Probleme eine Antwort: Die chemische Anziehungskraft ist in ihrem Ursprung elektrischer Natur. Die Methoden der Thermodynamik liefern uns schließlich eine mathematische Analyse der Phänomene selbst und beschreiben genau, wie die chemische Affinität durch Faktoren wie Temperatur, Druck und Konzentration beeinflusst wird.

Weniger mit der Natur der chemischen Anziehungskraft als mit der unterschiedlichen Neigung der Stoffe, sich miteinander zu verbinden oder andere Stoffe aus ihren Verbindungen zu treiben, beschäftigte sich der Professor für Chemie und Medizin ETIENNE-FRANCOIS GEOFFROY (1672–1731). In der obersten Horizontalen seiner *Table des differents rapports** (er vermeidet gänzlich den Begriff der »Affinität«) sind gebräuchliche Elemente und Verbindungen aufgeführt (Säuren, Basen, Salze, Metalle, Schwefel, Wasser u. a.). Unter jedem Stoff finden sich andere Stoffe in der Reihenfolge nachlassender Tendenz, sich mit diesem zu verbinden. So finden sich unter dem Schwefel Alkali, Fe, Cu, Pb, Ag, Sb, Hg, Au. Weitgehend auf dieser Tafel beruht die *Tabula affinitatum inter differentes substantias* von TORBERN OLAF BERGMAN (1735–1784), im Museo di Storia delle Scienze in Florenz. Die Tafel trägt das Motto: *Non fingendum aut excogitandum, sed videndum, quid natura ferat, aut faciat.*

* *Mem. de l'Acad.* 1718, Pl. 8, pag. 212.

CLAUDE LOUIS BERTHOLLET zeigte 1801 in seinem berühmten Buch »Essai de Statique Chimique«, daß diese Tabellen prinzipiell falsch waren, da die Menge der reagierenden Stoffe eine überaus wichtige Rolle spiele und eine Reaktion dadurch umgekehrt werden könne, daß man einen hinreichenden Überschuß eines der Reaktionsprodukte hinzufüge. Während er Napoleon auf seinem ägyptischen Feldzug 1799 als wissenschaftlicher Ratgeber diente, stellte er die Ablagerung von Natriumcarbonat entlang den Küsten der dortigen Salzseen fest. Von der im Laboratorium durchgeführten Reaktion



war bekannt, daß sie mit der Ausfällung des CaCO_3 völlig zu Ende geht. BERTHOLLET erkannte, daß der große Überschuß an Natriumchlorid in den eindunstenden Solen die Reaktion umkehren konnte, wobei also der Kalkstein in Natriumcarbonat übergeführt wurde. Unglücklicherweise ging jedoch Berthollet in seiner Argumentation zu weit und behauptete schließlich, daß man auch die *tatsächliche Zusammensetzung* chemischer Verbindungen durch Variation der Mengenverhältnisse in der Reaktionsmischung beeinflussen könne. In der nachfolgenden Kontroverse mit LOUIS PROUST konnte das Gesetz der konstanten Proportionen zweifelsfrei aufrechterhalten werden. Die Ideen Berthollets über das chemische Gleichgewicht, die guten sowohl als auch die falschen, waren diskreditiert und wurden einige 50 Jahre lang vernachlässigt*.

1. Das dynamische Gleichgewicht

Es ist einigermaßen kurios, daß wir die korrekte Form des *Gesetzes des chemischen Gleichgewichtes* oder des *Massenwirkungsgesetzes* einer Serie von Untersuchungen über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, und nicht deren Gleichgewicht, verdanken. LUDWIG WILHELMY untersuchte 1850 die Hydrolyse von Zucker durch Säuren und fand, daß die Inversionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration des jeweils noch unzersetzten Zuckers war. MARCELLIN BERTHELOT und PEAN DE ST. GILLES berichteten 1862 ähnliche Ergebnisse bei der Esterhydrolyse; einige ihrer Ergebnisse zeigt Tab. 8.1. Der Einfluß verschiedener Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer auf die Mengen an Reaktionsprodukten läßt sich hieraus deutlich ersehen.

1863 wendeten die norwegischen Chemiker C. M. GULDBERG und P. WAAGE diese Ergebnisse auf das Problem des chemischen Gleichgewichtes an. Sie setzten voraus, daß das chemische Gleichgewicht dynamisch und nicht statisch sei. Es wird nicht durch das Aufhören aller Reaktionen, sondern durch die Tatsache charak-

* Mittlerweile kennen wir viele Beispiele für anorganische Verbindungen wie Metalloxide und Sulfide, deren Zusammensetzung von der stöchiometrischen mehr oder minder stark abweicht. Diese Verbindungen nennt man angemessen »BERTHOLLET-Verbindungen«.

Mole Alkohol	Mole Ester	Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[\text{RAc}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ROH}][\text{HAc}]}$
0,05	0,049	2,62
0,18	0,171	3,92
0,50	0,414	3,40
1,00	0,667	4,00
2,00	0,858	4,52
8,00	0,966	3,75

Tab. 8.1 Ergebnisse von BERTHELOT und ST. GILLES mit der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Ein Mol Essigsäure wird mit verschiedenen Mengen Alkohol gemischt. Die sich ergebende Menge Ester wird bestimmt.

terisiert, daß die Geschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion gleich geworden sind. Schließlich sollen die Teilchen beim Zusammenstoßen miteinander reagieren; aufgrund der Stoßgesetze müßten die Reaktionsgeschwindigkeiten also proportional dem Produkt der Konzentrationen sein.

Wir betrachten die allgemeine Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$. Für die Geschwindigkeit der Hinreaktion müßte dann gelten:

$$v = k[A]^a[B]^b.$$

(Die eckigen Klammern symbolisieren die Konzentration der zwischen ihnen eingeschlossenen Komponente.)

In ähnlicher Weise müßte gelten:

$$v = k[C]^c[D]^d.$$

Im Gleichgewicht gilt $\vec{v} = \overleftarrow{v}$;
es ist also:

$$k \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

und

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K \quad [8.1]$$

[8.1] ist nicht das Resultat einer strengen Ableitung des chemischen Gleichgewichts. Außerdem erwies sich die »Konstante« K , die *Gleichgewichtskonstante* der jeweiligen Reaktion, als konzentrationsabhängig. Von Bedeutung ist jedoch, daß Guldberg und Waage erkannten, daß die chemische Affinität durch zwei Faktoren beeinflusst wird, die Konzentration der Reaktionsteilnehmer einerseits und eine »spezifische Affinität« andererseits, die wiederum von der chemischen Natur der reagierenden Stoffe, der Temperatur und dem Druck abhängt. Wir

werden in 8-4 das Gesetz des chemischen Gleichgewichtes thermodynamisch ableiten.

2. Freie Enthalpie und chemische Affinität; das chemische Gleichgewicht

Die mit einer chemischen Reaktion einhergehende Änderung der freien Enthalpie eines Systems wird definiert als $\Delta G = G(\text{Produkte}) - G(\text{Ausgangsstoffe})$. Nimmt bei dem betrachteten Vorgang die freie Enthalpie des Systems zu, ist ΔG also positiv, dann muß von außen her Energie (oder Arbeit) in das System hineinsteckt werden, um die Reaktion oder den Vorgang hervorzurufen. Wenn sich bei dem betrachteten Vorgang die freie Enthalpie des Systems verringert, ΔG also negativ ist, kann die Reaktion spontan und unter Verrichtung von Nutzarbeit ablaufen. Je größer diese erzielbare Nutzarbeit ist, desto weiter war das System zu Beginn von seinem Gleichgewichtszustand entfernt. Aus diesem Grunde hat man $-\Delta G$ oft die treibende Kraft einer Reaktion genannt. Das Massenwirkungsgesetz fordert, daß die treibende Kraft von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe und Produkte abhängt. Sie ist außerdem eine Funktion des spezifischen Chemismus der Reaktion sowie der Temperatur und des Druckes; durch diese Größen sind die molaren Energien der Ausgangsstoffe und Produkte festgelegt.

Für einen reversiblen Vorgang ist $-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$. Die Größe der treibenden Kraft wird offenbar durch zwei Terme bestimmt, den Enthalpieterm $-\Delta H$ und den Entropieterm $T\Delta S$. Der Enthalpieterm berücksichtigt die Reaktionswärme bei konstantem Druck, der Entropieterm $T\Delta S$ bedeutet die bei reversibler Prozeßführung übertragene Wärmemenge. Die Differenz zwischen den beiden Größen ist jener Bruchteil der Reaktionswärme, der in Nutzarbeit verwandelt werden kann: gesamte Reaktionswärme abzüglich der nichtverwertbaren Wärme. Bei $V, T = \text{const}$ gilt für treibende Kraft der Reaktion: $-\Delta A = -\Delta U + T\Delta S$. In diesem selteneren Falle tritt also an die Stelle der freien Enthalpie die HELMHOLTZsche freie Energie, an die Stelle der Reaktionsenthalpie tritt die Änderung der inneren Energie.

Wir können nun sehen, warum das Prinzip von THOMSEN und BERTHELOT (S.83) falsch ist. Diese Forscher betrachteten nur die Reaktionswärme und vernachlässigten die Entropieänderung bei der Reaktion. Nur wenn der Zahlenwert des Enthalpieterms den des Entropieterms weit übertrifft, ist das Prinzip näherungsweise richtig. Dies gilt weiterhin für niedrige Temperaturen, da der Einfluß des Gliedes $T\Delta S$ mit der Temperatur zunimmt.

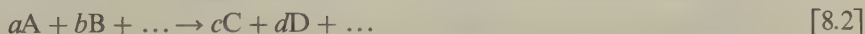
Thomsen-Berthelotsches Verhalten finden wir außerdem bei Reaktionen zwischen festen Stoffen. Einen entscheidenden Einfluß hat das Entropieglied bei Reaktionen mit geringer oder positiver Reaktionsenthalpie (endotherme Reaktion). So ist die thermische Dissoziation $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ stark endotherm; trotzdem zerfällt das CO_2 schon bei mäßig hohen Temperaturen weitgehend in CO und O_2 . Die Vermehrung der Molzahl des Systems um 50% fördert wegen der großen

Entropie gasförmiger Stoffe die (mit steigender Temperatur ohnehin zunehmende) Dissoziation erheblich. Auch die Auflösung von Salzen in Wasser verläuft selbst dann spontan, wenn die Gesamtreaktion endotherm ist: Die Auflösung des Kristallgitters und die Bildung quasi-freier Ionen geschieht unter starker Vermehrung der Entropie.

Wenn der für eine bestimmte Reaktion berechnete Wert für ΔG stark negativ, die treibende Kraft für die betrachtete Reaktion also groß ist, dann bedeutet dies noch nicht, daß die Reaktion auch unter allen möglichen Bedingungen spontan eintritt. Die freie Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion, $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, beträgt $\Delta G_{298} = -228,6 \text{ kJ}$. Trotz dieses stark negativen Wertes kann Knallgas jahrelang in einem Glasbehälter im Laboratorium aufbewahrt werden, ohne daß eine nennenswerte Bildung von Wasser zu beobachten wäre. Wenn man jedoch nach all den Jahren ein Stückchen Platinschwamm in das Gefäß taucht, dann findet unter heftiger Explosion die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser statt. Hieraus ersehen wir, daß die Geschwindigkeit, mit der sich ein System seinem Gleichgewichtszustand nähert, offenbar noch von anderen Faktoren als von der freien Reaktionsenthalpie abhängt.

Ein anderes Beispiel ist die scheinbare Oxidationsbeständigkeit solcher reaktiver Metalle wie Aluminium und Magnesium. Für die Oxidation des Magnesiums gilt: $\text{Mg}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}(\text{s})$; $\Delta G_{298} = -285,3 \text{ kJ}$. Die Oxidationsbeständigkeit kommt dadurch zustande, daß sich das Metall gleich nach dem Luftzutritt mit einer sehr dünnen Oxidschicht überzieht. Diese ist sehr wenig durchlässig für Sauerstoff und Metallatome, die weitere Reaktion verläuft also mit sehr kleiner Geschwindigkeit. Trotzdem wissen wir von der sehr heftig ablaufenden Thermitreaktion, daß das stark negative ΔG für diese Reaktion ein gültiges Maß für ihre Affinität ist.

Bei einem reagierenden System verringert sich fortwährend dessen freie Enthalpie. Als Maß für das Fortgeschrittensein einer Reaktion



definieren wir deren Laufzahl ξ .

Eine chemische Veränderung von ξ nach $\xi + d\xi$ bedeutet, daß $ad\xi$ Mole A, $bd\xi$ Mole B usw. miteinander reagiert haben, um $cd\xi$ Mole C, $dd\xi$ Mole D usw. zu bilden. Die Größe ξ ist ein bequemes Maß (mol) für den jeweiligen Stand einer Reaktion. Für die Anzahl der schon umgesetzten Mole irgendeines Reaktions-
teilnehmers i gilt:

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Für ein System im chemischen Gleichgewicht gilt

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{und}$$

$$\sum \nu_i \mu_i = \Delta G = 0 \quad [8.4]$$

Durch den belgischen Thermodynamiker DE DONDER erhielt der alte Begriff *Affinität* eine präzise Definition:

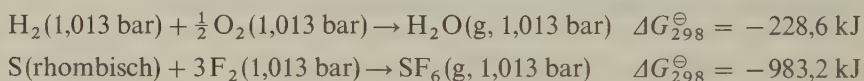
$$\mathfrak{A} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} \quad [8.5]$$

Im Gleichgewicht ist \mathfrak{A} gleich null.

3. Standardwerte für freie Reaktionsenthalpien: Normalaffinitäten

Um das Rechnen mit Energien und Enthalpien zu vereinfachen, definierten wir im 2. Kapitel Standardzustände. Ähnliches gilt für das Rechnen mit freien Energien und freien Enthalpien. Als Standardzustand für Gase und Gasreaktionen verwendet man häufig den Zustand eines Systems bei einem Druck von 101 325 Pa und einer Temperatur von 298,15 K. Für Reaktionen in anderen Zuständen, z. B. in Lösungen, können andere Standardzustände vorteilhafter sein; sie werden bei Bedarf eingeführt.

Durch Übereinkunft hat man der stabilsten Form eines Elements im Standardzustand (101 325 Pa, 298,15 K) die freie Enthalpie null zugeschrieben. Der Standardwert für die freie Bildungsenthalpie einer Verbindung ist dann die *Normalaffinität* der Reaktion, durch welche diese Verbindung aus ihren Elementen gebildet wird; alle Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte müssen in ihren Standardzuständen vorliegen. Es ist z. B.:



Auf diese Weise wird es möglich, Standardwerte für freie Bildungsenthalpien (oder Normalaffinitäten für bestimmte Reaktionen) anzugeben; einige Beispiele finden sich in Tab. 8.2. Bestimmungsmethoden für freie Bildungsenthalpien werden wir in einem späteren Kapitel kennenlernen.

Gleichungen für die freie Enthalpie können genauso wie thermochemische Gleichungen addiert und subtrahiert werden, so daß man die freie Enthalpie einer beliebigen Reaktion als Differenz der freien Enthalpien der Reaktionsprodukte und der freien Enthalpien der Ausgangsstoffe berechnen kann:

$$\Delta G^{\ominus} = G^{\ominus}(\text{Produkte}) - G^{\ominus}(\text{Ausgangsstoffe})$$

Wenn wir uns wiederum an die Übereinkunft halten, daß der stöchiometrische Koeffizient ν_i eines Reaktionsprodukts i positiv und der Koeffizient ν_i eines Ausgangsstoffes bei der Addition negativ sein soll, dann können wir die obige Gleichung

Verbindung	Zustand	ΔH^\ominus kJ mol ⁻¹ (298 K)	ΔG^\ominus kJ mol ⁻¹ (298 K)
AgCl	s	-127,07	-109,80
AgBr	s	-100,4	-96,90
AgI	s	-61,84	-66,19
Al ₂ O ₃	s(α)	-1676	-1582
B ₂ O ₃	s	-1273	-1194
	Glas	-1255	-1182
C	g	716,68	673,0
CF ₄	g	-925	-879
CCl ₄	g	-103	-65,27
CH ₄	g	-74,848	-50,794
C ₂ H ₂	g	226,75	209,20
C ₂ H ₄	g	52,283	68,124
C ₂ H ₆	g	-84,667	-32,886
C ₄ H ₁₀	g	-124,3	-15,71
C ₆ H ₆	g	82,927	129,66
	l	49,036	124,52
CO	g	-110,52	-137,15
CO ₂	g	-393,51	-394,36
undissoz. (m = 1 in H ₂ O, [⊖])		-413,8	-386,0
CO ₃ ²⁻ (m = 1 in H ₂ O, [⊖])		-677,14	-527,90
CH ₃ OH	l	-238,7	-166,4
C ₂ H ₅ OH	g	-235,1	-168,6
	l	-277,7	-174,9
CH ₃ COOH	l	-484,5	-390
undissoz. (m = 1 in H ₂ O, [⊖])		-485,8	-396,6
dissoz. (m = 1 in H ₂ O, [⊖])		-486,0	-369,4
CHCl ₃	g	-103,1	-70,37
	l	-134,5	-73,72
CHI ₃	s	141	...
CS ₂	g	117,4	67,15
	l	89,70	65,27
COS	g	-142,1	-169,3
CO(NH ₂) ₂	s	-333	-197
CaCO ₃	Calcit	-1207	-1129
CaSO ₄	Anhydrit	-1434	-1322
CaSO ₄ · 2H ₂ O	Selenit	-2023	-1797
CuO	s	-155,2	-127,2
Cu ₂ O	s	-166,7	-146,4
D	g	...	206,5
D ₂ O	g	-249,2	-234,6
FeO	s (Wüstit)	-266,3	-242,2
Fe ₂ O ₃	Hämatit	-824,2	-742,2
FeS	s(α)	-100	-100,4
FeS ₂	s (Pyrit)	-178	-167
H	g	217,97	203,26
H ₂ O	g	-241,818	-228,59
	l	-285,830	-237,18
H ₂ O ₂	l	-187,6	-118,0
HOD	g	...	-233,13
	l	...	-241,9
HCO ₃ ⁻ (m = 1 in H ₂ O, [⊖])		-692,0	-586,8
HF	g	-271,1	-273,2
HCl	g	-92,307	-95,300
	(m = 1 in H ₂ O, [⊖])	-167,16	-131,26
HBr	g	-36,4	-53,43
HI	g	26,5	1,7

Tab. 8.2 Fortsetzung: Seite 332.

Verbindung	Zustand	ΔH^\ominus kJ mol ⁻¹ (298 K)	ΔG^\ominus kJ mol ⁻¹ (298 K)
HCN	g	135	125
HN ₃	g	294	328
ICI	g	17,8	-5,4
HNO ₃	l	-173,2	-79,9
	aq	-207,4	-111,3
H ₃ PO ₄	s	-1279	-1119
	aq (in 10 ⁴ H ₂ O)	-1294	...
dissoz.	(m = 1 in H ₂ O, ^K)	-1277	-1019
H ₂ S	g	-20,63	-33,56
	(m = 1 in H ₂ O, ^K)	-39,7	-27,9
H ₂ SO ₄	l	-813,99	-690,10
	(m = 1 in H ₂ O, ^K)	-909,27	-744,63
N	g	472,70	455,57
NH ₃	g	-46,11	-16,48
NH ₄ ⁺	(m = 1 in H ₂ O, ^K)	-132,5	-79,37
NH ₄ Cl	s	-314,4	-203,0
NH ₄ N ₃	s	115	274
NH ₄ NO ₃	s	-365,6	-184,0
NH ₄ OH	aq	-366,7	-263,8
(NH ₄) ₂ SO ₄	s	-1181	-901,9
NO	g	90,25	86,57
NO ₂	g	33,18	51,30
N ₂ O	g	82,05	104,2
N ₂ O ₄	g	9,16	97,82
N ₂ O ₅	g	11,3	115,1
	s	-43,1	113,8
O	g	246,78	231,75
O ₃	g	142	163,0
OH	g	39,0	34,2
OH ⁻	aq	-229,9	-157,3
P	g	314,6	279,1
P ₄	g	58,91	24,5
PCl ₃	g	-287	-268
PF ₃	g	-918,8	-897,5
PH ₃	g	5,4	13,4
S	g	278,81	238,27
S ₈	g	102,3	49,66
SO ₂	g	-296,83	-300,19
SO ₃	g	-395,7	-371,1
SiF ₄	g	-1615	-1573
SiO ₂	s (α-Quarz)	-910,9	-856,7
	Glas	-903,5	-850,7
ZnCl ₂	s	-415,1	-369,43
ZnO	s	-348,3	-318,3
ZnSO ₄	s	-982,8	-874,5
ZnSO ₄ · H ₂ O	s	-1304	-1132
ZnSO ₄ · 6H ₂ O	s	-2777	-2325
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	s	-3078	-2563
ZnSO ₄	aq	-1063	-889,2

Tab. 8.2 Bildungsenthalpien und freie Bildungsenthalpien (Normalaffinitäten) von Verbindungen aus den Elementen in den Standardzuständen* (alphabetisch, homologe Reihen jedoch zusammen).

Das Zeichen aq bedeutet unendliche Verdünnung. Das Zeichen [⊖] bedeutet den Standardzustand eines solvatisierten Ions, bei dem das Ion den Zustand bei unendlicher Verdünnung, jedoch die Molalität 1 besitzt.

* NBS Technical Note 270-3, 270-4, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (Washington: U.S. Govt. Printing Office 1968, 1969) und andere Quellen.

Ver- bindung	Zustand	Temperatur in K										
		0	298,15	400	600	800	1000	1500	2000	2500	3000	4000
O ₂	g	0	-175,98	-184,56	-196,51	-205,20	-212,12	-225,13	-235,73	-242,38	-248,81	-259,23
H ₂	g	0	-102,19	-110,55	-122,19	-130,48	-136,98	-148,91	-157,61	-164,55	-170,37	-179,86
OH	g	0	-154,07	-162,77	-174,77	-183,28	-189,89	-204,70	-210,94	-218,00	-223,93	-233,56
H ₂ O	g	0	-155,53	-165,30	-178,94	-188,89	-196,72	-211,8	-223,34	-232,84	-240,96	
N ₂	g	0	-162,41	-170,96	-182,79	-191,25	-197,93	-210,39	-219,57	-226,89	-232,99	-242,85
NO	g	0	-179,83	-188,84	-201,21	-210,05	-217,00	-229,97	-239,86	-247,04	-253,34	-263,45
C	Graphit	0	-2,164	-3,450	-6,180	-8,945	-11,59	-17,49				
CO	g	0	-168,82	-177,37	-189,21	-197,71	-204,43	-217,00	-226,26	-233,64	-239,80	-249,73
CO ₂	g	0	-182,234	-191,74	-206,02	-217,13	-226,39	-244,68	-258,78	-270,29	-280,79	

Tab. 8.3

Temperaturfunktion

$$\frac{G^\ominus - H_0^\ominus}{T}$$
zwischen 0 und 4000 K (J K⁻¹ mol⁻¹)*.

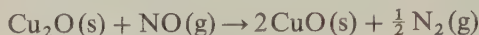
Tab. 8.3 Temperaturfunktion $\frac{G^\ominus - H_0^\ominus}{T}$ zwischen 0 und 4000 K (J K⁻¹ mol⁻¹)*.

* Siehe hierzu K. S. PITZER und L. BREWER, *Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York 1961, S. 166 und 669.

chung folgendermaßen schreiben:

$$\Delta G^\ominus = \sum \nu_i G_i^\ominus \quad [8.6]$$

Es ist z. B.:



Aus der Tab. 8.2 können wir entnehmen:

$$\Delta G_{298}^\ominus = [2(-127,2) + \frac{1}{2}(0) - (-146,4) - 86,57] \text{ kJ mol}^{-1} = -194,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ΔG^\ominus ist temperaturabhängig; aus diesem Grunde werden in thermodynamischen Tabellenwerken meist die Zahlenwerte für die Funktionen $\frac{G_T^\ominus - H_{298}^\ominus}{T}$ oder $\frac{G_T^\ominus - H_0^\ominus}{T}$ aufgeführt (GIBBS-HELMHOLTZ-Quotient, s. S. 115, [3.52a]). Beispiele hierfür zeigt Tab. 8.3.

4. Freie Enthalpie und Gleichgewicht bei Reaktionen idealer Gase

Die Gleichgewichtstheorie ist von großer Bedeutung bei homogenen Gasreaktionen, also bei Reaktionen, bei denen sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Produkte gasförmig sind. In vielen Fällen kann man mit guter Annäherung ideales Verhalten der Gase voraussetzen.

Für die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie eines idealen Gases gilt bei $T = \text{const}$ nach [3.41]:

$$dG = VdP = nRTd\ln P \quad [8.7]$$

Wenn wir in den Grenzen zwischen G^\ominus und P^\ominus , der freien Enthalpie und dem Druck in dem gewählten Standardzustand, und G und P , den Werten in irgendeinem anderen Zustand, integrieren, dann erhalten wir:

$$G - G^\ominus = nRT\ln(P/P^\ominus) \quad [8.8]$$

Für P^\ominus hatten wir 1 atm (1,013 bar) gewählt (s. Fußnote S. 336) es gilt daher:

$$\Delta G = G - G^\ominus = nRT\ln P \quad [8.9]$$

Wenn wir eine ideale Mischung idealer Gase betrachten, ist der Gesamtdruck des Gasmischungs gleich der Summe jener Drücke, die jeweils gemessen werden könn-

ten, wenn jede einzelne Komponente das Gesamtvolumen einnehmen würde. Diese Drücke nennt man die *Partialdrücke* P_1, P_2, \dots, P_n der Komponenten in der Mischung. Wenn wir die Anzahl der Mole des Gases i in der Mischung mit v_i bezeichnen, dann gilt:

$$P_i V = v_i RT \quad [8.10]$$

[8.11] kann für 1 Mol jeder Komponente i in der idealen Mischung in folgender Form geschrieben werden:

$$G_m^i - G_m^{i\ominus} = RT \ln P_i \quad [8.11]$$

Hierin ist $G_m^{i\ominus}$ die partielle molare freie Enthalpie der Komponente i beim Druck $P_i^\ominus = 1 \text{ atm}$. Für v_i Mole gilt:

$$v_i (G_m^i - G_m^{i\ominus}) = RT \ln P_i \quad [8.12]$$

Für eine chemische Reaktion gilt daher nach [8.6]:

$$\Delta G - \Delta G^\ominus = RT \sum v_i \ln P_i \quad [8.13]$$

Wenn nun die Drücke P_i die Gleichgewichtsdrücke in der Gasmischung darstellen, muß $\Delta G = 0$ werden, wenn sich die Reaktion im Gleichgewichtszustand befindet. Wir erhalten so die wichtige Beziehung:

$$-\Delta G^\ominus = RT \sum v_i \ln P_i \quad (\text{Gleichgewicht}) \quad [8.14]$$

oder

$$\sum v_i \ln P_i = -\Delta G^\ominus / RT \quad (\text{Gleichgewicht}) \quad [8.15]$$

Da ΔG^\ominus für isobare Vorgänge definiert wurde und daher nur noch eine Funktion der Temperatur ist, stellt die linke Seite dieses Ausdrucks bei konstanter Temperatur eine Konstante dar. Für eine typische Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ wird:

$$\sum v_i \ln P_i = \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad (\text{Gleichgewicht})$$

Dieser Ausdruck ist nichts anderes als der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante, die wir mit Partialdrücken formulieren und mit K_p bezeichnen. Aus [8.15] wird dann

$$-\Delta G^\ominus = RT \ln K_p \quad [8.16]$$

Wir haben in diesem Kapitel zwei wichtige Resultate erzielt. Zunächst wurde ein strenger thermodynamischer Beweis dafür geliefert, daß für eine Reaktion

zwischen idealen Gasen eine Gleichgewichtskonstante K_p existiert:

$$K_p := \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (\text{Gleichgewicht}) \quad [8.17]$$

Zum zweiten haben wir mit [8.16] einen expliziten Ausdruck abgeleitet, der die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion zu ihrer Normalaffinität (der Änderung der freien Enthalpie unter Standardbedingungen) in Beziehung setzt. Wir sind nun in der Lage, aus thermodynamischen Daten die Gleichgewichtskonstante zu berechnen; hieraus ergeben sich zugleich die Konzentrationen an Reaktionsprodukten für irgendeine gegebene Konzentration an Ausgangsstoffen. Dies war eines der grundlegenden Probleme, deren Lösung die chemische Thermodynamik anstrebt*.

Aus [8.16] können wir ersehen, daß K_p temperaturabhängig ist; ΔG^\ominus ist aber selbst eine Funktion von T . Der Zahlenwert von K_p ist jedoch unabhängig sowohl vom Gesamtdruck als auch von den einzelnen Partialdrücken. Diese Partialdrücke hängen von den Mengenverhältnissen von Ausgangsstoffen und Produkten in der ursprünglichen Reaktionsmischung ab. Wenn die Mischung das chemische Gleichgewicht erreicht hat, müssen die Partialdrücke der Gl. [8.17] gehorchen. Wir sollten allerdings nicht vergessen, daß unsere Gleichgewichtstheorie bisher auf ideale Gasmischungen beschränkt ist.

5. Die in Konzentrationen ausgedrückte Gleichgewichtskonstante

Für ein ideales Gas gilt:

$$P_i = n_i RT/V = c_i RT$$

Wenn wir diesen Ausdruck in [8.17] einsetzen, erhalten wir:

$$K_p = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{\Delta \nu} \quad [8.18]$$

* Die Dimensionen von K_p verursachen manchmal Schwierigkeiten. Aus [8.16] ergibt sich, daß K_p dimensionslos ist; [8.17] scheint jedoch zu implizieren, daß K_p die Dimension $P^\Delta \nu$ hat. Dieses scheinbare Paradoxon löst sich auf, wenn wir uns daran erinnern, daß [8.9] aus [8.8] durch Einsetzen von $P^\ominus = 1 \text{ atm}$ erhalten wurde. Die in [8.17] auftretenden »Drücke« sind in Wirklichkeit Verhältnisse irgendwelcher experimenteller Drücke zum Standarddruck; sie sind also dimensionslos. Die Verlegenheit, daß für den Standardzustand $P^\ominus = 1 \text{ atm}$ ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) und nicht 1 bar (10^5 Pa) gewählt wurde, werden wir noch eine Weile zu ertragen haben. In Beziehungen für K_p werden wir also weiterhin die Atmosphäre als Druck-einheit verwenden müssen.

Hierin bedeutet K_c die in Konzentrationen ausgedrückte Gleichgewichtskonstante; die Konzentrationen werden in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ angegeben. Δv bedeutet die Differenz zwischen den Summen der stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte und der Ausgangsstoffe in der Reaktionsgleichung.

Man kann die Zusammensetzung der Mischung im Zustand des chemischen Gleichgewichts auch in Molenbrüchen angeben. Für eine ideale Mischung idealer Gase gilt:

$$PV = RT \sum n_i$$

Hierin bedeutet $\sum n_i$ die Anzahl aller Mole im Gemisch. Aus [1.33] und [1.36] erhalten wir daher:

$$P_i = X_i P \quad \text{und} \quad X_i = P_i / P$$

Für die in Molenbrüchen ausgedrückte Gleichgewichtskonstante gilt dann:

$$K_X = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} = K_P P^{-\Delta v} \quad [8.19]$$

Da K_P für ideale Gase druckunabhängig ist, muß K_X für $\Delta v \neq 0$ eine Funktion des Drucks sein. K_X ist also nur dann eine Konstante, wenn sich die Molzahlen bei einer Reaktion nicht ändern oder die Reaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck abläuft.

6. Die Messung von Gasgleichgewichten

Die experimentellen Methoden zur Messung von Gasgleichgewichten lassen sich in statische und dynamische Methoden einteilen.

Bei der statischen Methode bringt man bestimmte Mengen der Ausgangsstoffe in ein geeignetes Reaktionsgefäß, verschließt dieses und setzt es in einen Thermostaten, bis das chemische Gleichgewicht erreicht ist. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen analysiert man hernach die einzelnen Bestandteile im Reaktionsgefäß. Wenn eine Reaktion bei Zimmertemperatur sehr langsam abläuft, kann man sich häufig dadurch helfen, daß man die Reaktion bei höheren Temperaturen bis zum Gleichgewichtszustand ablaufen läßt und das Reaktionsgefäß sehr rasch auf Zimmertemperatur abschreckt. Auf diese Weise wird die Gleichgewichtszusammensetzung »eingefroren«. Diese Methode benutzte MAX BODENSTEIN in seiner klassischen Untersuchung des Wasserstoff-Iod-Gleichgewichts: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$. Die Reaktionsprodukte wurden mit einem Überschuß an Natronlauge bekannter Konzentration behandelt. Iodid und Iod wurden durch Titration bestimmt, das Wasserstoffgas wurde aufgefangen und volumetrisch be-

stimmt. Für diese Reaktion ist $\Delta v = 0$; es gilt also $K_p = K_c = K_x$. Wenn bei dieser Reaktion a Mole H_2 und b Mole I_2 eingesetzt werden, dann sind nach der Bildung von $2x$ Molen HI noch $a - x$ Mole Wasserstoff und $b - x$ Mole Iod vorhanden. Die Gesamtzahl an Molen im Gleichgewichtszustand beträgt daher $(a - x) + (b - x) + 2x = a + b$.

Für die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion gilt:

$$K_p = K_x = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{(2x)^2}{(a - x)(b - x)}$$

Die für die Umwandlung der Molzahlen in Molenbrüche notwendigen Terme $(a + b)$ treten sowohl im Zähler als auch im Nenner auf und heben sich dadurch heraus. In einem bei 721 K durchgeführten Experiment mischte BODENSTEIN 22,13 cm³ H_2 (unter Normalbedingungen) mit 16,18 cm³ I_2 und fand nach Einstellung des Gleichgewichts 28,98 cm³ HI . Für die Gleichgewichtskonstante gilt daher:

$$K = \frac{(28,98)^2}{(22,13 - 14,49)(16,18 - 14,49)} = 65,0$$

Bei der dynamischen Methode zur Untersuchung chemischer Gleichgewichte werden die reagierenden Gase durch eine heiße Röhre in einem Thermostaten geleitet, und zwar so langsam, daß sich das chemische Gleichgewicht einstellen kann. Diese Bedingung läßt sich dadurch erreichen, daß man Versuche mit zunehmend langsamer werdender Strömungsgeschwindigkeit durchführt. Wenn sich bei einer weiteren Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit keine Veränderung der Laufzahl der Reaktion mehr beobachten läßt, dann ist diese Bedingung erfüllt. Die ausströmenden Gase werden abgeschreckt und analysiert. Manchmal muß in die heiße Zone der Versuchsanordnung ein Katalysator eingeführt werden, um die Erreichung des chemischen Gleichgewichtes zu beschleunigen. Dies ist zugleich die sicherste Methode, um die Möglichkeit einer Rückreaktion nach dem Entweichen des Gasgemisches aus der Reaktionszone auf ein Minimum zu reduzieren. Ein Katalysator ändert zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Lage des chemischen Gleichgewichtes.

Sehr eingehenden Gebrauch von diesen Strömungsmethoden machten W. NERNST und F. HABER bei ihren Pionierarbeiten über technisch wichtige Gasreaktionen (um 1900). Ein Beispiel ist das Wassergasgleichgewicht, das in Abwesenheit eines Katalysators sowie in Gegenwart eines Eisenkatalysators studiert wurde. Die Reaktionsgleichung ist:



Es ist also

$$K_p = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}$$

Wenn wir eine Ausgangsmischung aus a Molen H_2 , b Molen CO_2 , c Molen H_2O und d Molen CO betrachten und außerdem annehmen, daß sich im Gleichgewicht je x Mole H_2O und CO gebildet haben, dann ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Beziehungen:

Bestandteil	Ursprüngliche Molzahl	Im Gleichgewicht		
		Molzahl	Molenbruch	Partialdruck
H_2	a	$a - x$	$(a - x)/(a + b + c + d)$	$[(a - x)/n] P$
CO_2	b	$b - x$	$(b - x)/(a + b + c + d)$	$[(b - x)/n] P$
H_2O	c	$c + x$	$(c + x)/(a + b + c + d)$	$[(c + x)/n] P$
CO	d	$d + x$	$(d + x)/(a + b + c + d)$	$[(d + x)/n] P$

Gesamtzahl der Mole im Gleichgewicht: $n = a + b + c + d$.

Wenn wir die Partialdrücke einsetzen, erhalten wir:

$$K_P = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}} = \frac{(c + x)(d + x)}{(a - x)(b - x)}$$

Die durch Analyse der Reaktionsprodukte erhaltenen Werte für die Zusammensetzung im Gleichgewicht wurden zur Berechnung der in Tab. 8.4 wiedergegebenen Konstanten verwendet:

Ursprüngliche Zusammensetzung (mol-%)		Gleichgewichtszusammensetzung (mol-%)			K_P
CO_2	H_2	CO_2	H_2	$CO = H_2O$	
10,1	89,9	0,69	80,52	9,40	1,59
30,1	69,0	7,15	46,93	22,96	1,57
49,1	51,9	21,44	22,85	27,86	1,58
60,9	39,1	34,43	12,68	26,43	1,61
70,3	29,7	47,51	6,86	22,82	1,60

Tab. 8.4 Das Wassergasgleichgewicht, $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$ (bei 1259 K und 1,013 bar)

7. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Die Gleichgewichtskonstanten K_P und K_c sind für ideale Gase druckunabhängig. Die Konstante K_X andererseits ist druckabhängig, wenn $\Delta v \neq 0$ ist.

Aus $K_X = K_P \cdot P^{-\Delta v}$ folgt

$$\ln K_X = \ln K_P - \Delta v \ln P.$$

Mit

$$K_P = \text{const und } \frac{d \ln P}{dP} = \frac{1}{P}$$

erhalten wir

$$\frac{d \ln K_X}{dP} = \frac{-\Delta v}{P} \quad [8.20]$$

Mit $P\Delta V = \Delta v RT$ wird schließlich:

$$\frac{d \ln K_X}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Wenn sich bei einer Reaktion die Gesamtzahl an Molen in einem System nicht ändert, ist $\Delta v = 0$. Ein Beispiel hierfür ist die im vorhergehenden Kapitel behandelte Wassergasreaktion. In solchen Fällen hat die Konstante K_P denselben Wert wie K_X oder K_c ; bei idealen Gasen ist dann die Lage des Gleichgewichts unabhängig vom Gesamtdruck im System. Wenn sich bei einer Reaktion die Gesamtzahl an Molen im System ändert ($\Delta v \neq 0$), dann gibt [8.20] einen Ausdruck für die Druckabhängigkeit von K_X . Nimmt die Gesamtzahl an Molen ab ($\Delta v < 0$), verringert sich also bei konstantem Druck das Volumen, dann nimmt K_X gleichsinnig mit dem Druck zu. Wenn sich bei einer Reaktion die Gesamtmolzahl und das Volumen (bei konstantem Druck) vermehren ($\Delta v > 0$), dann verringert sich der Zahlenwert von K_X mit zunehmendem Druck.

Unter den Reaktionen mit $\Delta v \neq 0$ nehmen die Dissoziationsreaktionen einen besonders wichtigen Platz ein. Ein sehr eingehend studiertes Beispiel ist die Dissoziation des Distickstofftetroxids in das Dioxid: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$. Für diesen Fall gilt:

$$K_P = P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

Wenn unter den gewählten Versuchsbedingungen ein Mol N_2O_4 zu einem Bruchteil α dissoziiert ist, enthält das System 2α Mole NO_2 . Die Gesamtzahl an Molen im Gleichgewicht ist dann $(1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$. Hieraus folgt:

$$K_X = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{(1-\alpha)/(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Für diese Reaktion ist $\Delta v = +1$. Es gilt daher:

$$K_P = K_X P = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P \quad [8.21]$$

Wenn $\alpha \ll 1$ ist, muß sich hiernach der Dissoziationsgrad α umgekehrt proportional der Quadratwurzel des Druckes verändern.

Aus den experimentellen Befunden ergibt sich, daß N_2O_4 schon bei Zimmer-temperatur zu einem meßbaren Bruchteil dissoziiert ist. Der von einer bestimmten Menge N_2O_4 ausgeübte Druck ist daher größer als der durch das Gesetz für ideale Gase vorhergesagte; ein Mol N_2O_4 enthält nach der Dissoziation $1 + \alpha$ Mole gasförmiger Stoffe. Es ist $P(\text{ideal}) = nRT/V$ und $P(\text{beobachtet}) = (1 + \alpha)nRT/V$. Hieraus folgt:

$$\alpha = \frac{V}{nRT} (P_{\text{beob}} - P_{\text{ideal}})$$

[8.22]

Aus diesem anomalen Druckverhalten läßt sich leicht der Dissoziationsgrad α und hieraus K_x berechnen. In einem Experiment bei 318 K und 1,013 bar wurde für α ein Wert von 0,38 gefunden. Es ist daher

$$K_x = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{4 \cdot 0,38^2}{1 - 0,38^2} = 0,67$$

Bei einem Druck von 10,13 bar ist $K_x = 0,067$ und $\alpha = 0,128$. Die Dissoziation gasförmiger Elemente ist bei Hochtemperaturprozessen und bei der Erforschung höherer atmosphärischer Schichten von großer Bedeutung. Die Konstanten für einige dieser Gleichgewichte finden sich in Tab. 8.5.

Temperatur K	K_p/atm				
	$\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$	$\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$	$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$	$\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$
600	$1,4 \cdot 10^{-37}$	$3,6 \cdot 10^{-33}$	$1,3 \cdot 10^{-56}$	$4,8 \cdot 10^{-16}$	$6,18 \cdot 10^{-12}$
800	$9,2 \cdot 10^{-27}$	$1,2 \cdot 10^{-23}$	$5,1 \cdot 10^{-41}$	$1,04 \cdot 10^{-10}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$
1000	$3,3 \cdot 10^{-20}$	$7,0 \cdot 10^{-18}$	$1,3 \cdot 10^{-31}$	$2,45 \cdot 10^{-7}$	$3,58 \cdot 10^{-5}$
1200	$8,0 \cdot 10^{-16}$	$5,05 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-25}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$
1400	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$2,96 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-21}$	$8,80 \cdot 10^{-4}$	$3,03 \cdot 10^{-2}$
1600	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$3,59 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-17}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-1}$
1800	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-15}$	0,106	
2000	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$3,10 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-13}$	0,570	

Tab. 8.5 Gleichgewichtskonstanten von Dissoziationsreaktionen.

Ein zu einer Mischung reagierender idealer Gase hinzugefügtes inertes Gas bewirkt keinen Effekt, falls für die Reaktion $\Delta v = 0$ ist. Falls jedoch $\Delta v \neq 0$ ist, beeinflusst die Zugabe eines inerten Gases die *Lage des Gleichgewichts*.

8. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Ein Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit von K_P läßt sich durch Kombination von [8.16] und [3.52] erhalten:

$$-\Delta G^\ominus = RT \ln K_P \quad [8.23]$$

und

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\ominus}{T} \right) \right]_P = \frac{-\Delta H^\ominus}{T^2} \quad [3.52]$$

Da K_P nur eine Funktion von T ist, gilt:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (\text{VAN'T HOFFSche Gleichung}) \quad [8.24]$$

Durch Integration zwischen 0 und T erhält man:

$$\int_0^T d \ln K_P = \int_0^T \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} dT$$

$$\ln K_P = - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \text{const} \quad [8.25]$$

$$\log K_P = - \frac{\Delta H^\ominus}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad [8.26]$$

Bei einer endothermen Reaktion (ΔH^\ominus positiv) nimmt der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur zu. Wenn die Reaktion exotherm ist (ΔH^\ominus negativ), nimmt die Gleichgewichtskonstante mit zunehmender Temperatur ab.

Wir können [8.24] auch in folgender Form schreiben:

$$\frac{d \ln K_P}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H^\ominus}{R} \quad [8.27]$$

Wenn wir also $\ln K_P$ gegen $1/T$ abtragen, ist die Steigung der Kurve in jedem Punkt $-\Delta H^\ominus/R$. Als Beispiel für eine solche graphische Bestimmung der Reaktionsenthalpie zeigt Abb. 8.1 die Abhängigkeit von $\ln K_P$ vom Reziprokwert der Temperatur für die Reaktion $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$. Die lineare Abhängigkeit zeigt, daß ΔH^\ominus in dem betrachteten Temperaturbereich (667 ... 762 K) konstant ist. Aus der Steigung dieser Geraden berechnet sich ΔH^\ominus zu 12,33 kJ.

Alternativ kann man auch die Gleichgewichtskonstante bei *einer* Temperatur und mit einem Wert von ΔH^\ominus berechnen, den man aus thermochemischen Daten

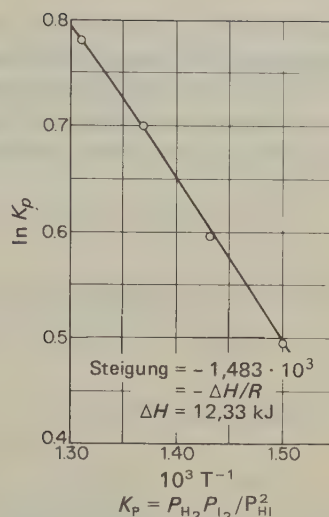


Abb. 8.1 Temperaturabhängigkeit der Beziehung $K_p = P_{H_2} P_{I_2} / P_{HI}^2$. [Nach A. H. Taylor und R. H. Christ, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1377]

kennt. Die für eine andere Temperatur gültige Gleichgewichtskonstante läßt sich dann berechnen. Durch Integration von [8.24] erhält man in den Grenzen T_1 und T_2 :

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} dT \quad [8.28]$$

Da ΔH^\ominus in einem kleinen Temperaturbereich nahezu konstant ist, können wir schreiben:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{-\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [8.29]$$

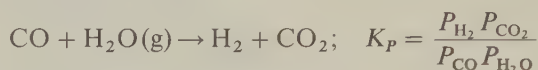
Wenn die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten (Molwärmen) der Ausgangsstoffe und Produkte bekannt sind, kann eine explizite Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von ΔH^\ominus aus [2.42] abgeleitet werden. Diesen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit von ΔH^\ominus setzen wir dann in [8.24] ein, worauf wir durch Integration die folgende explizite Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von K_p erhalten:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0^\ominus}{RT} + \frac{A}{R} \ln T + \frac{B}{2R} T + \frac{C}{6R} T^2 \dots + I \quad [8.30]$$

Den Zahlenwert der Integrationskonstanten I können wir entweder experimentell oder rechnerisch aus ΔG^\ominus erhalten, wenn ein Wert von K_p für irgendeine Temperatur bekannt ist. Hierbei erinnern wir uns daran, daß ein Wert von ΔH^\ominus notwendig ist, um ΔH_0^\ominus , die Integrationskonstante der KIRCHHOFFSchen Gleichung, zu berechnen.

Wir fassen zusammen: Aus den Molwärmen der Ausgangsstoffe und der Produkte und mit einem Wert von ΔH^\ominus oder K_P läßt sich die Gleichgewichtskonstante für eine beliebige Temperatur berechnen.

Als Beispiel wollen wir die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion berechnen.



Aus Tab. 8.2 erhalten wir für die Normalaffinität bei 298,15 K:

$$\Delta G_{298}^\ominus = [-394,36 - (-137,15 - 228,59)] \text{ kJ mol}^{-1} = -28,62 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Es folgt damit nach [8.9]:

$$\ln K_P = \frac{28620}{298,15 R} = 11,546 \text{ und daraus } K_P = 1,033 \cdot 10^5 (298,15 \text{ K})$$

Aus den Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer (Tab. 2.2, S. 64) erhalten wir für die Standardreaktionsenthalpie:

$$\Delta H_{298}^\ominus = [-393,513 - (-241,826 - 110,523)] \text{ kJ mol}^{-1} = -41,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Für die Differenz der Molwärmen bei dieser Reaktion (vgl. [2.42]):

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= C_P(\text{CO}_2) + C_P(\text{H}_2) - C_P(\text{CO}) - C_P(\text{H}_2\text{O}) \\ &= A + BT + CT^2 + \dots \end{aligned}$$

erhalten wir nach Tab. 2.5 (S. 75) für die Konstanten:

$$\begin{aligned} A &= -2,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad B = 2,608 \cdot 10^{-2} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}, \\ C &= -1,318 \cdot 10^{-5} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Nach [2.42] wird damit

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= \Delta H_0^\ominus - 2,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} T - 1,304 \cdot 10^{-2} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} T^2 + \\ &\quad + 4,39 \cdot 10^{-6} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1} T^3 \end{aligned}$$

Wenn wir nun für ΔH^\ominus den bei $T = 298,15 \text{ K}$ gültigen Wert von $-41\,160 \text{ J}$ einsetzen, dann ergibt sich für ΔH_0^\ominus der Wert $-41\,570 \text{ J}$. Also lautet [8.20]:

$$\begin{aligned} \ln K_P &= \frac{41570 \text{ J}}{RT} - \frac{2,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{R} \ln T + \\ &\quad + \frac{1,304 \cdot 10^{-2} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{2R} T - \frac{4,39 \cdot 10^{-6} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1}}{6R} T^2 + I \end{aligned}$$

Die Integrationskonstante I ermitteln wir durch Einsetzen von $T = 298,15 \text{ K}$ in diese Gleichung, da $\ln K_p$ bereits bekannt ist. Man findet $I = -4,19$, so daß wir als endgültigen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit von K_p schreiben können:

$$\ln K_p = -4,19 + \frac{5000 \text{ K}}{T} - 0,259 \ln T + \\ + 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} T - 0,88 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2} T^2$$

Bei 880 K ist z. B. $\ln K_p = 0,35$ und somit $K_p = 1,42$ (s. a. S. 339).

9. Das Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN

Wenn in einem System chemisch miteinander reagierender Stoffe, das ins Gleichgewicht gelangt ist, eine der Variablen, die den Gleichgewichtszustand definieren, verändert wird, dann drängt das System auf einen neuen Gleichgewichtszustand hin. F. BRAUN (1887) und HENRY LE CHATELIER (1888) betrachteten dieses Problem theoretisch und kamen zu dem allgemeinen Prinzip, daß ein thermodynamisches System danach trachtet, den Folgen eines auferlegten Zwanges entgegenzuwirken. In den Worten von Le Chatelier heißt dies:

Tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle produisait seul, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré.

Dieses Prinzip sagt z. B., daß die Erhöhung der Reaktionstemperatur bei einer exothermen Reaktion zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung auf die Ausgangsstoffe führt; die Reaktionsrichtung wird also umgekehrt. Das Prinzip läßt sich auch auf Reaktionen anwenden, die unter Expansion oder Kontraktion verlaufen. Nimmt das Volumen bei einer Reaktion ab, dann bewirkt eine Erhöhung des äußeren Druckes eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zugunsten der Reaktionsprodukte.

Quantitative Ausdrücke für den Einfluß der Temperatur oder des Druckes haben wir in den vorhergehenden Abschnitten kennengelernt. Die VAN'T HOFFsche Gleichung [8.14]

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

erlaubt eine einfache Diskussion des Einflusses der Temperatur auf exotherme und endotherme Reaktionen. Nach dieser Beziehung ist der Temperaturgradient

der Gleichgewichtskonstanten (linker Ausdruck) negativ, wenn ΔH^\ominus negativ ist (exotherme Reaktionen). Wenn wir nun gemäß [8.15] $\ln K_p$ gegen T^{-1} abtragen, erhalten wir (bei idealem Verhalten) eine Gerade mit der Steigung $-\Delta H^\ominus/R$. Dies bedeutet nichts anderes, als daß mit zunehmender Temperatur die Werte für K_p kleiner werden, das Gleichgewicht also zugunsten der Ausgangsstoffe verschoben wird. Diese qualitative Aussage macht auch das Prinzip des kleinsten Zwanges. Eine analoge Betrachtung kann auch für endotherme Prozesse angestellt werden; hier bewirken steigende Temperaturen auch zunehmende Werte für K_p .

Der Beziehung [8.13] für die Druckabhängigkeit der durch die Molenbrüche definierten Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{d \ln K_x}{dP} = \frac{-\Delta v}{P}$$

entnehmen wir, daß eine Reaktion nur dann druckabhängig ist, wenn $\Sigma v \neq 0$ ist. Vermehrt sich im Verlaufe der Reaktion die Anzahl der Mole im System, dann wird der Druckgradient von K_x negativ: Eine Erhöhung des Drucks im System bewirkt eine Verkleinerung von K_x und damit eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der Ausgangsstoffe. Der entgegengesetzte Effekt zeigt sich bei $\Delta v < 0$. Das System weicht also immer dem angelegten Zwang aus.

10. Gleichgewichtskonstanten aus Entropien (nach dem III. Hauptsatz) und Reaktionsenthalpien

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir gesehen, wie wir aus der Reaktionsenthalpie und der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten von Ausgangsstoffen und Produkten die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion für eine Temperatur T_2 berechnen können, vorausgesetzt, daß entweder K_p oder ΔG^\ominus bei einer Temperatur T_1 gemessen wurde. Wenn wir nun eine unabhängige Methode für die Bestimmung der Integrationskonstante I in [8.20] hätten, könnten wir K_p ohne irgendeinen Rückgriff auf experimentelle Messungen des Gleichgewichts oder der Affinität der Reaktion berechnen. Diese Berechnung entspräche der Bestimmung der Entropieänderung ΔS^\ominus allein aus thermischen Daten, z.B. aus den Reaktionsenthalpien und Wärmekapazitäten. Wenn wir ΔS^\ominus und ΔH^\ominus kennen, dann können wir K_p unter Verwendung von

$$-\Delta G^\ominus = T\Delta S^\ominus - \Delta H^\ominus = RT \ln K_p$$

berechnen.

Nach [3.62] ist die Entropie eines Stoffes bei der Temperatur T durch die folgende Beziehung gegeben:

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + S_0$$

Hierin ist S_0 die Entropie bei 0 K.

Der III. Hauptsatz der Thermodynamik erlaubt uns, für den perfekten Kristall beim absoluten Nullpunkt $S_0 = 0$ zu setzen. Nun können wir ΔG^\ominus und K_p vollständig aus kalorimetrischen Daten bestimmen. Das alte Problem der Relation zwischen chemischer Affinität und thermischen Eigenschaften der Materie ist damit gelöst.

11. Statistische Thermodynamik der Gleichgewichtskonstanten

In Kapitel 5 stellten wir die Behauptung auf, daß es bei Kenntnis der Zustandssumme Z prinzipiell möglich sei, alle Gleichgewichtseigenschaften einer Substanz auszurechnen. Für eine chemische Reaktion würde dies bedeuten, daß wir bei Kenntnis der Zustandssumme jedes Reaktionsteilnehmers die Gleichgewichtskonstante berechnen könnten. Bei einem perfekten Gas ließen sich aus spektroskopischen Daten über die Energieniveaus einzelner unabhängiger Teilchen die Funktion Z und damit K_p berechnen.

Für die freie Enthalpie einer chemischen Reaktion zwischen idealen Gasen gilt:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_p$$

Nach [5.44] und [5.46] beträgt die molare HELMHOLTZsche freie Energie:

$$A_m = -kT \ln Z = -kT \ln(z^L/L!)$$

Die obige Gleichung verknüpft die Zustandssummen Z (oder z) eines Mols (oder einer Molekel) eines Gases mit Hilfe der Avogadroschen Konstante L .

Durch Anwendung der thermodynamischen Beziehung für die molare freie Enthalpie $G_m = A_m + PV_m = A_m + RT$ läßt sich im obigen Ausdruck die HELMHOLTZsche freie Energie eliminieren. Außerdem wenden wir zur Vereinfachung des Klammerausdrucks die STIRLING-Formel $L! = (L/e)^L$ an; hiermit erhalten wir:

$$G_m = -RT \ln(z/L) \quad [8.31]$$

Es gilt außerdem:

$$Z = z_{int} \frac{(2\pi mkT)^{2/3} V}{h^3} \quad [8.32]$$

Hierin bedeutet z_{int} das Produkt $z_r z_v z_e$ der nicht translatorischen Beiträge (Rota-

tionen, Schwingungen und Elektronenübergänge) zur Gesamtenergie. Für ein Mol eines idealen Gases im Standardzustand bei $P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa gilt:

$$V_m = RT/P = RT/1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Aus [8.33] erhält man für die Zustandssumme eines idealen Gases im Standardzustand:

$$z^\ominus = z_{\text{int}} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} (RT/1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \quad [8.33]$$

Für die freie Enthalpie eines Gases im Standardzustand gilt demnach (vgl. [8.31]):

$$G_m^\ominus = -RT \ln(z^\ominus/L) \quad [8.34]$$

Diese Beziehung gibt den gewünschten Zusammenhang zwischen einer thermodynamischen Größe und einer molekularen Zustandssumme.

Wir wenden diese Theorie nun auf die folgende einfache Reaktion



an. A und B sollen zwei Isomere, z. B. cis- und trans-Buten-2, darstellen. Abb. 8.2 zeigt zwei (willkürliche) Sätze von Energieniveaus $\epsilon_j(A)$ und $\epsilon_j(B)$. Das Energieniveau 0 in diesem Diagramm bedeutet die vollständige Dissoziation der Molekeln in Atome im Grundzustand. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Grundzuständen ($j=0$) beträgt

$$\Delta\epsilon_0 = \epsilon_0(B) - \epsilon_0(A) \quad [8.35]$$

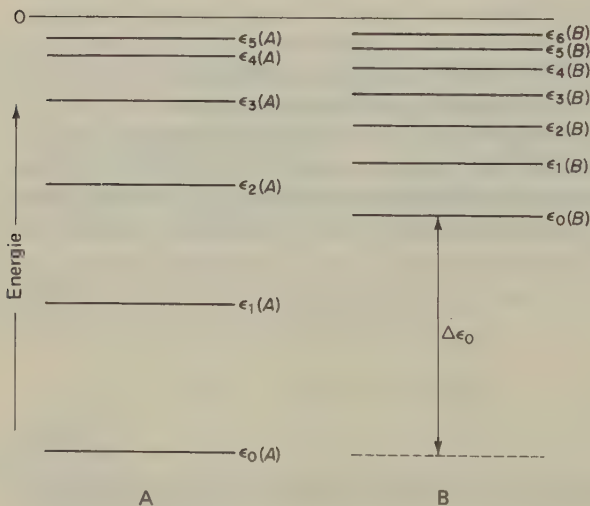


Abb. 8.2 Energieniveauschema für zwei verschiedene Molekeln A und B.

Im Reaktionsgleichgewicht sind die Molekeln A nach einer BOLTZMANN-Verteilung über die Energieniveaus $\varepsilon_j(A)$ verteilt; dasselbe gilt für die Molekeln B in bezug auf ihre Energieniveaus $\varepsilon_j(B)$.

Wenn wir das Energieniveau ε_0 für das gesamte System gleich dem tiefsten Energieniveau (Grundzustand) der Molekeln A setzen, dann hat die Zustandssumme für A die folgende einfache Form:

$$z_A = \sum_{j=0}^{\infty} \exp[-\varepsilon_j(A)/kT]$$

Zur Feststellung der Gleichgewichtslage zwischen A und B müssen wir die Energieniveaus für A und B vom selben Nullniveau aus zählen. Dadurch erhalten wir:

$$z_B = \sum_{j=0}^{\infty} \exp(-[\varepsilon_j(B) + \Delta\varepsilon_0]/kT) = \exp(-\Delta\varepsilon_0/kT) \sum_{j=0}^{\infty} \exp[-\varepsilon_j(B)/kT]$$

Den statistischen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante $A \rightleftharpoons B$ erhalten wir aus [8.34]:

$$-RT \ln K_P = \Delta G^\ominus = -RT \ln \frac{(z_B^\ominus/L)}{(z_A^\ominus/L)} \exp(-\Delta\varepsilon_0/kT)$$

oder

$$K_P = \frac{z_B^\ominus}{z_A^\ominus} \exp(-\Delta\varepsilon_0/kT)$$

Statistisch gedeutet ist also die Gleichgewichtskonstante die Summe der Wahrscheinlichkeiten, daß man das System im Gleichgewicht in einem der Energieniveaus von B vorfindet, dividiert durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten, daß man es in einem der Niveaus A vorfindet.

Bei der hier diskutierten Reaktion blieb die Molzahl des Systems gleich. Wir wollen nun die allgemeine Reaktion



studieren. Aus [8.35] folgt

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \frac{(z_C^\ominus/L)^c (z_D^\ominus/L)^d}{(z_A^\ominus/L)^a (z_B^\ominus/L)^b} \exp(-\Delta\varepsilon_0/kT)$$

und

$$K_P = \frac{(z_C^\ominus/L)^c (z_D^\ominus/L)^d}{(z_A^\ominus/L)^a (z_B^\ominus/L)^b} \exp(-\Delta\varepsilon_0/kT) \quad [8.36]$$

Das Produkt $L\Delta\varepsilon_0$ ist identisch mit dem ΔU_0 der Reaktion bei 0 K. Diese Größe wurde für viele Systeme berechnet und findet sich in den Tabellenwerken; sie kann aber auch aus ΔU_{298} oder ΔH_{298} nach der KIRCHHOFFSchen Gleichung [2.40] oder durch Messung der Molwärmen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden.

12. Beispiel einer statistischen Berechnung von K_p

Metallisches Natrium bildet im Dampfzustand eine Molekel, die nach folgender Reaktion in Atome dissoziiert:



Für diese Reaktion wollen wir den Wert von K_p bei 1000 K berechnen.

Die Dissoziationsenergie des Na_2 wurde spektroskopisch zu $\Delta\varepsilon_0^\ominus = 0,73 \text{ eV}$ bestimmt. Die Wellenzahl der Grundschiwingung liegt bei $\lambda^{-1} = 15923 \text{ m}^{-1}$, der Gleichgewichtskernabstand r_{eq} beträgt 0,3078 nm.

Aus [8.36] ergibt sich:

$$K_p = \frac{[z^\ominus(\text{Na})]^2}{z^\ominus(\text{Na}_2)} \cdot \frac{1}{L} \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon_0^\ominus}{kT}\right)$$

Mit [8.33] und Tab. 5.4 (S. 234) erhalten wir:

$$K_p = \frac{(2\pi m_{\text{Na}} kT)^3 / h^6}{(2\pi m_{\text{Na}_2} kT)^{3/2} / h^3} \cdot \frac{(RT)}{L} \cdot \frac{\sigma h^2 g^2(\text{Na})}{8\pi^2 I k T} (1 - e^{-h\nu_0/kT}) \exp(-\Delta\varepsilon_0^\ominus/kT)$$

$$m_{\text{Na}} = \frac{1}{2} m_{\text{Na}_2} = (0,023/6,02 \cdot 10^{23}) \text{ kg} = 3,82 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad [8.37]$$

Mit [4.34] erhalten wir für das Trägheitsmoment I der Na_2 -Molekel:

$$I = \mu r_{eq}^2 = (1,91 \cdot 10^{-26})(3,078 \cdot 10^{-10})^2 \text{ kg m}^2 = 1,81 \cdot 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$h\nu_0/kT = hc/\lambda kT = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{6,28 \cdot 10^{-5} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3} = 0,229$$

$$(1 - e^{-h\nu_0/kT}) = 1 - 0,795 = 0,205$$

$$\begin{aligned} \exp(-\Delta\varepsilon_0^\ominus/kT) &= \exp(-0,73 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} / 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3) \\ &= \exp(-8,47) = 2,09 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Wir setzen nun diese Zahlenwerte und die Werte der Konstanten in [8.37] ein. Wir beachten dabei, daß die Gaskonstante R in [8.37] die Einheit $\text{m}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ hat, da sie in Verbindung mit der Definition des Standardzustandes bei 1 atm eingeführt wurde; ihr Zahlenwert ist dann $8,206 \cdot 10^{-5}$ (S. 20, 336).

Der Grundzustand von Na_2 ist ein Singulett, der von Na ein Dublett (2S , s. 14-20). Letzteres zeichnet sich durch zwei (nahezu) energiegleiche Niveaus aus; damit ist das statistische Gewicht dieses Zustandes $g = 2$. Nach Ausführung der Substitutionen finden wir $K_p = 2,428 \text{ atm}$.

Hiernach ist bei 1000 K und 1 atm der Partialdruck der Natriumatome im Gleichgewichtsgemisch rund 1,2mal so groß wie der Partialdruck der Na_2 -Molekeln.

13. Gleichgewichte in nichtidealen Systemen: Fugazität und Aktivität

Für ideale Gase gilt:

$$dG = VdP - SdT \quad [3.41]$$

Wir führen $V_m = RT/P$ ein und erhalten ($T = \text{const}$):

$$dG_m = RTd \ln P \quad [8.38]$$

Durch Integration erhalten wir für die molare freie Enthalpie:

$$G_m = G_m^\ominus + RT \ln P \quad [8.39]$$

Für den allgemeineren Fall einer Komponente i in einer nichtidealen Lösung gilt:

$$d\mu_i = V_{m_i} dP - S_{m_i} dT = V_{m_i} dP \quad (T = \text{const}) \quad [8.40]$$

Mit [8.39] lassen sich bequem Gleichgewichtsberechnungen durchführen. Diese Gleichung gilt nur für ideale Gase; für reale Gase müßte $G(P)$ experimentell als $\int V(P)dP$ bestimmt werden. Für Gase, die nicht sehr vom Idealverhalten abweichen, führte G. N. LEWIS eine neue Funktion ein, die er die Fugazität f nannte und die an die Stelle des Drucks tritt. Er definierte sie durch eine Gleichung analog von [8.38]:

$$d\mu_i := dG_{m_i} = RTd \ln f_i \quad [8.41]$$

Durch Integration zwischen dem gegebenen Zustand und irgendeinem beliebig gewählten Standardzustand erhalten wir:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln f_i/f_i^\ominus \quad [8.42]$$

f_i^\ominus bedeutet die Fugazität der Komponente i in dem beliebig gewählten Standardzustand.

Die Fugazität ist das Maß für die Tendenz einer flüchtigen Komponente, aus einer Lösung zu »entfliehen«. Wir können die Fugazität als eine Art idealisierten Partialdampfdrucks auffassen. Sie wird gleich dem Partialdruck, wenn sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält.

Für das chemische Potential der Komponente i in einer *idealen* Mischphase gilt die Beziehung

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln X_i \quad [8.43]$$

Bei *realen* Mischphasen kann man den Molenbruch X durch einen korrigierten Molenbruch, die Aktivität a , ersetzen:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad [8.44]$$

Aus [8.42] und [8.44] erhalten wir für *reale* Gassysteme:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\ominus} \quad [8.45]$$

Durch Einsetzen von [8.44] in

$$\Delta G := \Sigma \mu_i(\text{Produkte}) - \Sigma \mu_i(\text{Edukte})$$

erhalten wir für eine allgemeine Reaktion



in *realer* Mischphase

$$\begin{aligned} \Delta G &= [c(\mu_C^\ominus + RT \ln a_C) + d(\mu_D^\ominus + RT \ln a_D) \dots] - \\ &\quad [\alpha(\mu_A^\ominus + RT \ln a_A) + b(\mu_B^\ominus + RT \ln a_B) \dots] \\ &= \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^\alpha a_B^b \dots} \end{aligned} \quad [8.46a]$$

$$= \Delta G^\ominus + RT \ln K_a \quad (P, T = \text{const}) \quad [8.46b]$$

Diese Gleichung setzt die freie Reaktionsenthalpie bei beliebigen Aktivitäten der Reaktanden in Bezug zur Normalaffinität ΔG^\ominus der Reaktion.

Um die Ergebnisse von Gleichgewichtsberechnungen wieder in meßbare Größen zu übersetzen, müssen wir auf irgendeine Weise die tatsächlichen Konzentrationen in der Reaktionsmischung aus den berechneten Aktivitäten ermitteln.

14. Nichtideale Gase: Fugazität und Standardzustand

Wir definieren den Standardzustand eines realen Gases als den Zustand, in welchem das Gas die Einheit der Fugazität besitzt, $f^\ominus = 1$, und in welchem sich das Gas außerdem verhält, als ob es ideal wäre. Für ein Gas ist daher die Aktivität gleich der Fugazität:

$$a_i = f_i \quad [8.47]$$

Diese Definition des Standardzustandes eines Gases mag kurios erscheinen, da dieser Zustand nicht irgendein realer, sondern ein *hypothetischer Zustand* ist. Wir möchten, daß sich das Gas in seinem Standardzustand ideal verhält, so daß wir Eigenschaften verschiedener Gase in idealen Standardzuständen miteinander vergleichen können, und wir möchten diese Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen vergleichen.

Abb. 8.3 erläutert die Definition des Standardzustandes mit $f_i^\ominus = 1$. Bei hinreichend niederem Druck verhält sich jedes Gas ideal, und seine Fugazität wird dann gleich seinem Druck. Um die Eigenschaften eines Gases in seinem Standardzustand zu erhalten, müssen wir uns entlang der experimentellen Kurve (als Funktion des Drucks) bewegen, bis sie sich mit der Idealkurve vereinigt; an-

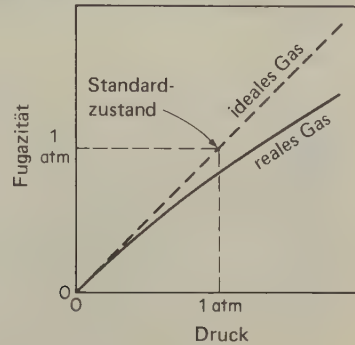


Abb. 8.3 Definition des Standardzustands der Fugazität 1.

schließend bewegen wir uns entlang der Idealkurve zurück, bis wir den Punkt mit der Fugazität eins erreichen. Die Berechnung der Änderung einer Eigenschaft entlang der Idealkurve bereitet keine Schwierigkeiten, da wir einfache Gleichungen für die Eigenschaften idealer Gase haben.

Die Fugazität eines reinen Gases oder eines Gases in einer Mischung kann bestimmt werden, wenn hinreichend genaue PVT -Daten zur Verfügung stehen. Für ein reines Gas gilt:

$$dG_m \equiv d\mu = V_m dP \quad [8.48]$$

Für ein ideales Gas gilt $V_m = RT/P$. Für ein nichtideales Gas führen wir eine neue Größe v ein, die als Differenz der Molvolumina im idealen und im realen Zustand definiert ist:

$$v := V_m(\text{ideal}) - V_m(\text{real}) = \frac{RT}{P} - V_m$$

oder $V_m = RT/P - v$. Wenn wir diesen Ausdruck in [8.41] einsetzen, erhalten wir:

$$RT d \ln f = dG_m \equiv d\mu = RT d \ln P - v dP$$

Diese Gleichung integrieren wir in den Grenzen von $P = 0$ bis P :

$$RT \int_{f, P=0}^f d \ln f = RT \int_{P=0}^P d \ln P - \int_0^P v dP$$

Wenn der Druck gegen 0 geht, verhält sich ein Gas ideal. Für ein ideales Gas aber ist die Fugazität gleich dem Druck: $f = P$ (vgl. [8.8] und [8.42]). Die unteren Grenzen der beiden ersten Integrale müssen also gleich sein; es gilt daher:

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P v dP \quad [8.49]$$

Mit dieser Gleichung können wir die Fugazität bei jedem beliebigen Druck und jeder Temperatur berechnen, sofern wir zuvor einige PVT -Werte gemessen haben.

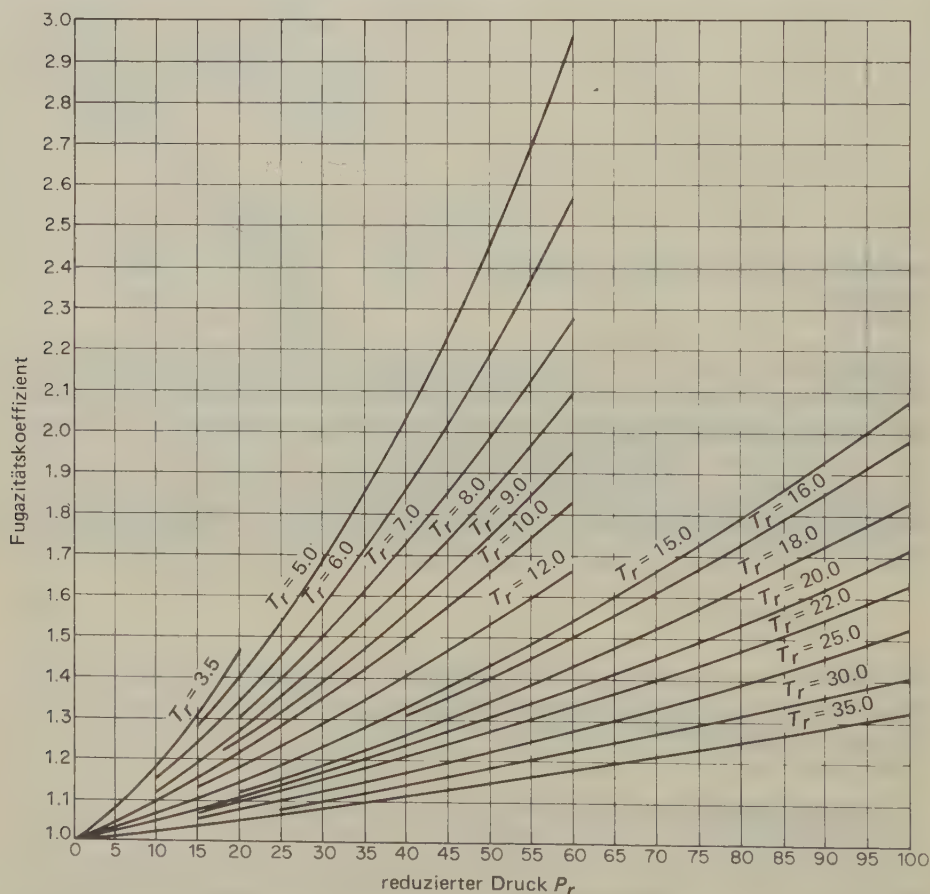


Abb. 8.4a Abhängigkeit des Fugazitätskoeffizienten vom reduzierten Druck im Hochtemperaturbereich.

Wenn wir nun die Abweichung des Gasvolumens vom Idealverhalten gegen den Druck P abtragen, können wir das Integral in [8.49] graphisch lösen. Alternativ können wir eine Zustandsgleichung zur Berechnung eines Ausdrucks für die Druckabhängigkeit von v benützen und dadurch das Integral lösen.

Im ersten Kapitel dieses Buches wurde gezeigt, daß die Abweichung eines beliebigen Gases vom Idealverhalten davon bestimmt wird, wie weit das jeweilige Gas vom kritischen Punkt entfernt ist. Dieses Verhalten wird dadurch bestätigt, daß alle Gase beim selben reduzierten Druck annähernd dasselbe Verhältnis von Fugazität zu Druck besitzen. Dieses Verhältnis nennt man den *Fugazitätskoeffizienten* eines Gases:

$$\gamma = f/P \quad [8.50]$$

Für ein ideales Gas ist $\gamma = 1$.

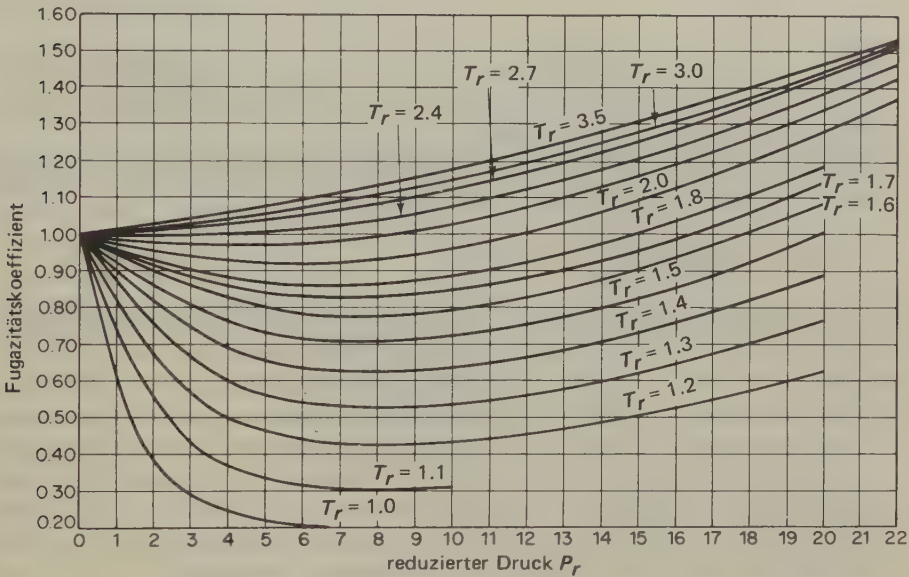


Abb. 8.4b Abhängigkeit des Fugazitätskoeffizienten vom reduzierten Druck im Bereich mittlerer Temperaturen; $T_r \triangleq$ reduzierte Temperatur.

Alle Gase gehorchen näherungsweise derselben Zustandsgleichung, wenn sie in vergleichbaren (»korrespondierenden«) Zuständen sind (1-15). Dieses Gesetz wird durch die Tatsache belegt, daß verschiedene Gase nahezu denselben Fugazitätskoeffizienten besitzen, wenn sie bei derselben reduzierten Temperatur $T_r = T/T_c$ und beim selben reduzierten Druck $P_r = P/P_c$ gemessen werden.

Die Abb. 8.4a und b zeigen Kurvenscharen, die sich beim Abtragen des Fugazitätskoeffizienten gegen den reduzierten Druck bei verschiedenen reduzierten Temperaturen ergeben.

Wir können damit die Fugazität eines beliebigen Gases allein aus der Kenntnis seiner kritischen Konstanten T_c und P_c abschätzen.

15. Verwendung der Fugazität in Gleichgewichtsberechnungen

Ersetzt man in [8.17] die Partialdrücke durch die (Partial-)Fugazitäten, so erhält man ein Gesetz für das chemische Gleichgewicht zwischen realen Gasen; mit [8.50] wird:

$$K_f = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad [8.51]$$

oder

$$K_f = k_\gamma K_P$$

k_γ ist natürlich keine Gleichgewichtskonstante, sondern einfach das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten K_f und K_P , das wir für die Umwandlung der Partialdrücke in die Fugazitäten benötigen.

Als Beispiel für die Verwendung von Fugazitäten in Gleichgewichtsberechnungen wollen wir die Synthese des Ammoniaks betrachten:



Diese industriell hochbedeutsame Reaktion wird unter so hohen Drücken durchgeführt, daß sich die reagierenden Gase nicht mehr ideal verhalten. Das Ammoniakgleichgewicht wurde zuerst von HABER und VAN OORDT (1904), bei hohen Drücken von NERNST und JOST (1907) und später erneut von LARSON und DODGE [*J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 2918; 46 (1924) 367] studiert; das technische Verfahren wurde von HABER und BOSCH (1909) begründet. Abb. 8.5 zeigt die in einer stöchiometrischen Mischung von Wasserstoff und Stickstoff bei 723 K bei verschiedenen Drücken im Gleichgewicht auftretenden Konzentrationen an Ammoniak und die aus diesen Ergebnissen berechneten Werte für:

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

Für ideale Gase sollte K_P druckunabhängig sein; in Wirklichkeit unterscheiden sich die Werte für den höchsten (3550 bar) und den niedrigsten (10 bar) untersuchten Druck um einen Faktor von rund 160.

Wir berechnen nun die Gleichgewichtskonstante K_f und hieraus die Fugazitätskoeffizienten unter Verwendung der NEWTONschen Graphen. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß der Fugazitätskoeffizient eines Gases in einer Mischung nur durch die Temperatur und durch den Gesamtdruck bestimmt wird. Diese Ap-

proximation vernachlässigt spezifische Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in einer Gasmischung.

Für eine Temperatur von 723 K und einen Druck von 608 bar wurden aus den kritischen Daten sowie aus den reduzierten Drücken und Temperaturen die folgenden Fugazitätskoeffizienten erhalten (letzte Spalte):

	P_c/bar	T_c/bar	P_r	T_r	$\gamma = f/P$
N_2	33,9	126	17,9	5,74	1,35
H_2	13,0	33,3	46,8	21,7	1,19
NH_3	113,0	405,6	5,38	1,78	0,85

Die Fugazitätskoeffizienten γ lassen sich aus den Graphen bei den entsprechenden Werten für den reduzierten Druck P_r und der reduzierten Temperatur T_r ablesen.

Für das Ammoniakgleichgewicht ist

$$k_\gamma = \frac{\gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot \gamma_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

Abb. 8.5 zeigt die Werte für k_γ und K_f . Letztere sind bis $P = 608$ bar näherungsweise konstant, die Werte von K_P nehmen mit steigendem Druck stetig zu. Die approximierte Behandlung der Fugazitäten versagt offenbar erst von etwa 1000 bar an. Um eine exakte thermodynamische Behandlung durchzuführen, müßten wir die Fugazität jeden Gases für jede Mischung berechnen. Für eine solche Berechnung wären sehr viele und sehr genaue PVT -Daten erforderlich.

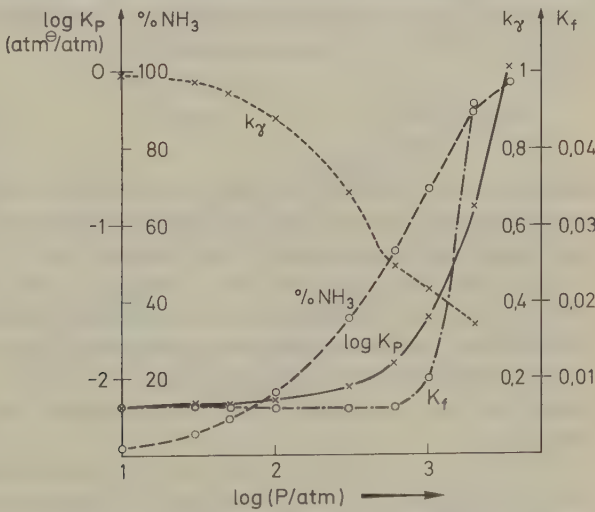


Abb. 8.5 Lage des Gleichgewichts bei der Ammoniaksynthese bei 723 K in Abhängigkeit vom Druck (Molverhältnis $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3$).

Oft ist es wichtig, die Gleichgewichtskonzentrationen in einer Reaktionsmischung aus ΔG^\ominus zu berechnen. Hierfür berechnen wir zunächst K_f aus der Beziehung $-\Delta G^\ominus = RT \ln K_f$; anschließend entnehmen wir k_γ aus den Graphen und berechnen die Partialdrücke aus der Beziehung $K_P = K_f/k_\gamma$.

16. Standardzustände für Komponenten in Lösungen

Die aus [8.46b] erhaltene Beziehung für die *Gleichgewichtskonstante* K_a (ausgedrückt in Aktivitäten) stellt eine allgemeine Lösung des Problems des chemischen Gleichgewichts in Lösungen dar. Bevor wir sie auf praktische Fälle anwenden, müssen wir allerdings die Standardzustände für die Komponenten in einer Lösung definieren.

Es gibt zwei allgemein eingeführte Standardzustände. Mit zunehmender Verdünnung einer Lösung gehorcht das Lösemittel immer genauer dem RAOULTSchen Gesetz; zu gleicher Zeit nähert sich der gelöste Stoff in seinem Verhalten immer mehr dem durch das HENRYsche Gesetz spezifizierten Idealverhalten. Unser Standardzustand I beruht daher auf dem Raoultischen Gesetz als einem Grenzgesetz, während der andere Standardzustand II auf dem Henryschen Gesetz beruht. Wir können nun von Fall zu Fall eine Definition wählen, die für irgendeine Komponente in einer bestimmten Lösung besonders geeignet ist.

Fall I: Standardzustand für eine Komponente, die als Lösemittel betrachtet wird. In diesem Falle betrachten wir den Standardzustand einer Komponente A in einer Lösung als den der reinen Flüssigkeit oder des reinen Festkörpers bei einem Druck von 1 atm und bei der betrachteten Temperatur.

Für die Aktivität der Komponente A gilt also:

$$a_A = \frac{f_A}{f_A^\bullet} \approx \frac{P_A}{P_A^\bullet} \quad [8.52]$$

Hierin bedeutet P_A^\bullet den Dampfdruck der reinen Komponente A unter einem Gesamtdruck von 1,013 bar (7-5). In fast allen Fällen kann man mit hinreichender Genauigkeit die Aktivität der Komponente A in der Lösung gleich dem Verhältnis des Partialdrucks P_A über der Lösung zum Dampfdruck der reinen Komponente A bei 1,013 bar Druck setzen. Sollte das Verhalten des Dampfes über der Lösung stark vom Idealverhalten abweichen, dann ist es stets möglich, die Werte für die Dampfdrücke in Fugazitäten zu verwandeln.

Durch die Wahl des Standardzustandes I erhält das Raoultische Gesetz die folgende Form:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^\bullet} = X_A$$

Für eine ideale Lösung und für jede beliebige Lösung, wenn $X_A \rightarrow 1$, gilt $X_A = a_A$.

In Analogie zu [7.19] definieren wir nun einen Aktivitätskoeffizienten $^x\gamma_A$ durch

$$a_A = ^x\gamma_A X_A \tag{8.53}$$

Wenn der Molenbruch der Komponente A gegen 1 strebt ($X_A \rightarrow 1$), dann wird auch $^x\gamma_A \rightarrow 1$.

Fall II: Standardzustand für eine Komponente, die als gelöster Stoff betrachtet wird.
 In diesem Falle wählen wir als Standardzustand den extremer Verdünnung, so daß $X_B \rightarrow 0$ und $a_B \rightarrow X_B$. Solange das Henrysche Gesetz befolgt wird (Abb. 8.5), gilt:

$$f_B = k_H X_B \tag{8.54}$$

Den Standardzustand erhalten wir, indem wir die Henrysche Linie bis $X_B = 1$ extrapolieren. So können wir sehen, daß die Fugazität im Standardzustand f_B^\ominus gleich der Konstante k_H des Henryschen Gesetzes ist:

$$f_B^\ominus = k_H \tag{8.55}$$

Wie bei einem nichtidealen Gas ist auch hier der Standardzustand ein hypothetischer Zustand. Physikalisch können wir uns diesen vorstellen als einen Zustand, in welchem der reine gelöste Stoff B ($X_B = 1$) die Eigenschaften besitzt, die er in einer unendlich verdünnten Lösung im Lösemittel A besitzen würde.

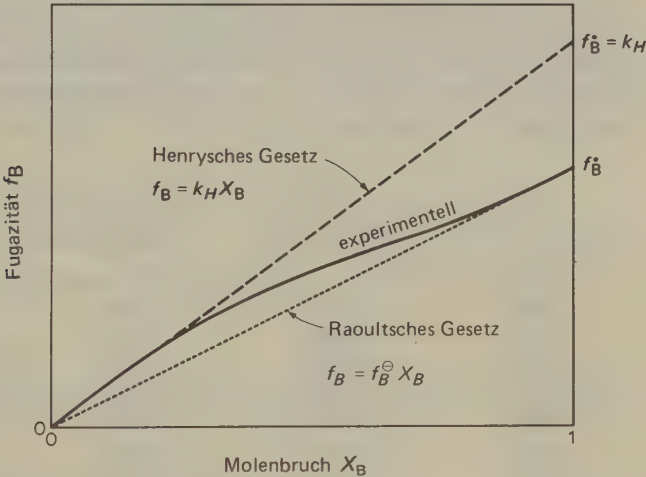


Abb. 8.6 Definition des Standardzustandes für ein Solvendum B auf der Basis des Henryschen Gesetzes für verdünnte Lösungen.

Bei allen theoretischen Diskussionen könnte die Verwendung der Molenbrüche zur Beschreibung der Zusammensetzung von Lösungen die anderen Konzentrationsgrößen, nämlich die Molalität m und die Molarität c , verdrängen. Gegenwärtig gibt es jedoch einen großen Datenfundus, der in diesen Größen ausgedrückt

ist. Wir müssen daher noch auf m und c basierende Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten definieren, die wir als $^m a$, $^m \gamma$, $^c a$, $^c \gamma$ kennzeichnen.

Bei zunehmender Verdünnung einer Lösung nähern sich deren Aktivitätskoeffizienten dem Wert eins, so daß ein Standardzustand gewählt werden kann, der auf dem HENRYschen Gesetz beruht (Abb. 8.6). Hierbei ist die Fugazität statt gegen X gegen die Molalität m oder die Konzentration c aufgetragen:

$$f_B = {}^m k_H m_B \quad \text{oder} \quad f_B = {}^c k_H c_B \quad [8.56]$$

Die experimentellen geraden Linien bei hohen Verdünnungen werden bis $m_B = 1$ oder $c_B = 1$ extrapoliert, um die korrespondierenden Standardzustände zu definieren.

In gleicher Weise definieren wir Aktivitätskoeffizienten $^m \gamma$ und $^c \gamma$ durch

$$^m a = {}^m \gamma m \quad \text{und} \quad {}^c a = {}^c \gamma c \quad [8.57]$$

Die Relationen zwischen den drei Aktivitätskoeffizienten sind leicht herzuleiten.

17. Bestimmung der Aktivitäten eines Solvens und eines nichtflüchtigen Solvendums aus dem Dampfdruck einer Lösung

Als Beispiel für diese wichtige Methode wollen wir betrachten, wie man die Aktivitäten von Wasser (A) und Saccharose (B) aus den Dampfdrücken über der Lösung berechnen kann. Die nämliche Methode wurde zur Bestimmung der Aktivitäten von Aminosäuren, Peptiden und anderen gelösten Stoffen von biochemischer Bedeutung angewandt.

Molenbruch des Wassers X_A	Aktivität des Wassers a_A	Molenbruch der Saccharose X_B	Aktivität der Saccharose a_B
0,9940	0,9939	0,0060	0,0060
0,9864	0,9934	0,0136	0,0136
0,9826	0,9799	0,0174	0,0197
0,9762	0,9697	0,0238	0,0302
0,9665	0,9617	0,0335	0,0481
0,9559	0,9477	0,0441	0,0716
0,9439	0,9299	0,0561	0,1037
0,9323	0,9043	0,0677	0,1390
0,9098	0,8758	0,0902	0,2190
0,8911	0,8140	0,1089	0,3045

Tab. 8.6 Aktivitäten von Wasser und Saccharose in Zuckerlösungen bei 323 K, bestimmt aus der Dampfdruckerniedrigung und der Gleichung von GIBBS-DUHEM.

Die Saccharose ist nicht flüchtig, so daß der Dampfdruck über der Lösung in diesem Fall gleich dem Partialdruck des Wassers, P_A , ist. Wenn wir die kleine Korrektur für das nichtideale Verhalten des Wasserdampfes vernachlässigen, können wir die Aktivitäten a_A des Wassers bei verschiedenen Konzentrationen leicht aus den Dampfdruckverhältnissen gewinnen:

$$a_A = P_A/P_A^\bullet$$

Tab. 8.6 zeigt die Aktivitäten von Wasser und Saccharose für verschiedene Konzentrationen bei 323,2 K. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck P_A^\bullet des reinen Wassers 12334 Pa. Der Dampfdruck über einer Saccharoselösung mit einem Molenbruch des Wassers von $X_A = 0,9665$ ist $P_A = 11862$ Pa. Es ist daher $a_A = 11862/12334 = 0,9617$. Der Aktivitätskoeffizient bei dieser Konzentration ist $\gamma_A = 0,9617/0,9665 = 0,9950$. Der Standardzustand für das Lösemittel, also Wasser, wurde als der der reinen Flüssigkeit bei einem äußeren Druck von 101325 Pa gewählt. Wenn $X_A \rightarrow 1$, dann ist auch $a_A \rightarrow X_A$ und $\gamma_A \rightarrow 1$.

Die Aktivität der Saccharose kann offensichtlich nicht aus ihrem Partialdruck über der Lösung bestimmt werden; dieser ist unmeßbar klein. Wenn wir es mit einem flüchtigen Solvendum zu tun hätten, also z. B. mit Alkohol, dann würden wir zweifellos als Standardzustand des Solvendums den reinen Stoff, also reinen Alkohol, wählen und seine Aktivität aus [8.52] berechnen. Für die Saccharose jedoch müssen wir den Standardzustand nach unserer zweiten Definition wählen, also auf der Basis des HENRYSchen Gesetzes für das Solvendum.

Wir brauchen nun die Aktivität der Saccharose gar nicht direkt zu bestimmen, da wir sie leicht aus der Gleichung von GIBBS-DUHEM [7.10] berechnen können:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

Diese Beziehung können wir unter Verwendung von [8.44] folgendermaßen formulieren:

$$n_A d \ln a_A + n_B d \ln a_B = 0$$

Wenn wir durch $n_A + n_B$ dividieren, erhalten wir:

$$X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0$$

Durch Integrieren erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Aktivität der Komponente B:

$$\int d \ln a_B = - \int \frac{X_A}{X_B} d \ln a_A = - \int \frac{X_A}{1 - X_A} d \ln a_A \quad [8.58]$$

Wir wollen nun die Aktivität des gelösten Stoffes a_B aus Werten für a_A als Funktion von X_A berechnen. Bei der Verwendung des obigen Integralausdruckes tritt

eine gewisse Schwierigkeit auf, da $X_B \rightarrow 0$, wenn $X_A \rightarrow 1$; mit zunehmender Verdünnung nähern sich also die Integrale dem Wert $-\infty$. Diese Schwierigkeit läßt sich leicht vermeiden, wenn man die Integration nicht bei $X_A = 1$, sondern bei einem solchen Wert von X_A beginnt, bei dem das Lösemittel eben dem RAOULTschen Gesetz zu gehorchen beginnt, wenn also $X_A = a_A$ wird. Bei dieser Konzentration ist auch $X_B = a_B$, wobei a_B auf der Basis des HENRYschen Gesetzes definiert ist. Die Integrale in [8.58] haben daher als untere Grenze die extrem verdünnten Lösungen.

Wegen der Wichtigkeit dieser Methode zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten sei auch ihre Anwendung beschrieben, wenn die Zusammensetzung der Lösung und die Aktivitätskoeffizienten auf die Molalität m_B bezogen werden. Unter einer molalen Konzentration versteht man die Anzahl von Molen, die in 1 kg Lösemittel gelöst wurden. Bei wäßrigen Lösungen ($A = H_2O$) ist $m_A = (0,018016)^{-1} \text{ mol kg}^{-1} = 55,51 \text{ mol kg}^{-1}$. Für die Aktivität des gelösten Stoffes gilt

$${}^m\gamma_B m_B = {}^m a_B$$

Mit molalen Größen erhält die GIBBS-DUHEM-Gleichung die folgende Form:

$$m_B d \ln a_B + m_A d \ln a_A = 0$$

Hieraus folgt:

$$m_B d \ln m_B + m_B d \ln \gamma_B = -55,51 d \ln a_A = -55,51 d \ln (P_A/P_A^\bullet) \quad [8.59]$$

Wir definieren nun einen *molalen osmotischen Koeffizienten des Solvendums* φ durch

$$\varphi := \frac{-m_A \ln a_A}{m_B} = \frac{-55,51 \ln a_A}{m_B} \quad [8.60]$$

Damit ist φ durch den Dampfdruck des Solvens und die Molalität des Solvendums bestimmt. Aus [8.60] folgt:

$$d(\varphi m_B) = \varphi d m_B + m_B d \varphi = -55,51 d \ln a_B$$

Durch Kombination von [8.59] und [8.60] erhalten wir:

$$d \ln \gamma_B = (\varphi - 1) d \ln m_B + d \varphi$$

Bei der nachfolgenden Integration sind die Grenzen durch das reine Lösemittel und durch die Lösung mit der Molalität m_B gesetzt:

$$\int_0^{m_B} d \ln \gamma_B = \int_0^{m_B} (\varphi - 1) d \ln m_B + \int_0^{m_B} d \varphi$$

Die Aktivität des reinen Solvens ist 1, so daß $\varphi \rightarrow 1$ wenn $m_B \rightarrow 0^*$.
Die Integration ergibt dann

$$\ln m_{\gamma_B} = \int_0^{m_B} \frac{(\varphi - 1) dm_B}{m_B} + (\varphi - 1)$$

[8.61]

Ein bequemer Weg zur Bestimmung der Aktivität von Wasser zur Verwendung für Rechnungen, die auf [8.61] beruhen, ist die *isopiestiche*** Methode. Die Lösung mit unbekannter Aktivität des Wassers und die Vergleichslösung werden in offenen Schalen nebeneinander in ein evakuierbares Gefäß gestellt. (Als Vergleichslösung verwendet man meist Saccharoselösungen, da die Aktivität des Wassers in diesen sehr genau bestimmt wurde.) Nach dem Evakuieren verdampft das Wasser aus der Lösung mit höherem Dampfdruck (höhere Aktivität des Wassers in der Lösung) und kondensiert in die Lösung mit geringerem Dampfdruck. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn der Wasserdampfdruck über beiden Lösungen gleich ist: *isopiestischer Punkt*. An diesem Punkt hat das Wasser in den beiden Lösungen dieselbe Aktivität. Aus der Zusammensetzung der beiden Lösungen am isopiestischen Punkt und der Kenntnis der Aktivität der Saccharoselösung läßt sich die Aktivität des Wassers in der anderen Lösung berechnen. Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten m_{γ_B} des gelösten Stoffes bestimmt man die Werte von φ an Lösungen über einen Bereich von Molalitäten, wiederum nach der isopiesticen Methode. Anschließend läßt sich der gewünschte Aktivitätskoeffizient des Solvendums nach [8.61] berechnen. Tab.8.7 zeigt einige so bestimmte Werte für Verbindungen von biochemischem Interesse.

Verbindung	Molalität/mol kg ⁻¹					
	0,2	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
Glycin	0,961	0,944	0,913	0,854	0,812	0,782
Alanin	1,005	1,007	1,012	1,024	1,027	—
Threonin	0,989	0,984	0,975	0,959	0,951	0,944
Prolin	1,019	1,028	1,048	1,097	1,149	1,205
ε-Aminocapronsäure	0,971	—	0,951	0,942	1,002	1,072
Glycylglycin	0,912	0,879	0,828	0,745	0,697	—
Glycylalanin	0,935	0,912	0,883	0,855	—	—

Tab. 8.7 Molale Aktivitätskoeffizienten m_{γ} einiger Aminosäuren und Peptide in wäßriger Lösung bei 298,15 K.

* Für diesen Grenzfall gilt:

$$\ln a_A \rightarrow \ln X_A \rightarrow \ln(1 - X_B) \rightarrow -X_B;$$

es ist also

$$\varphi = n_A X_B / n_B \approx 1$$

** Von grch. *ισο* gleich, und *πιεσις*, Druck.

18. Gleichgewichtskonstanten in Lösungen

Die Beziehung (aus [8.46]):

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_a \quad [8.62]$$

hat allgemeine Gültigkeit; in der Tat faßt sie einfach die mathematische Analyse des Gleichgewichtsproblems zusammen. Wir können nun die Aussage dieser Gleichung folgendermaßen umschreiben und verdeutlichen:

- (1) Man definiere zunächst einen Standardzustand für jeden Ausgangsstoff und jedes Reaktionsprodukt in einem chemischen Gleichgewicht $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$.
- (2) Anschließend berechne man die Normalaffinität ΔG^\ominus für diese Reaktion unter der Bedingung, daß sich alle Komponenten in diesem Standardzustand befinden.
- (3) Unter diesen Voraussetzungen gibt es stets eine Funktion $K_a(T, P)$, die zu den Aktivitäten der Komponenten in der Gleichgewichtsmischung in der folgenden Beziehung steht:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Um nun eine Auskunft über die tatsächliche Zusammensetzung dieser Gleichgewichtsmischung zu erhalten oder um K_a und hieraus ΔG^\ominus aus der Gleichgewichtszusammensetzung zu berechnen, müssen wir die Aktivitäten mit irgendwelchen Zusammensetzungsvariablen (Molenbrüche, Konzentrationen usw.) in Beziehung setzen können. Die logisch befriedigendste Entscheidung ist, einen Aktivitätskoeffizienten ${}^X\gamma$ in folgender Weise zu definieren:

$$a = {}^X\gamma X$$

Hierin bedeutet X den Molenbruch. Es ist daher:

$$K_a = \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \cdot \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} = k_\gamma K_X$$

Hierin ist k_γ das Produkt der Aktivitätskoeffizienten der Reaktionsprodukte, dividiert durch das Produkt der Aktivitätskoeffizienten der Ausgangsstoffe. K_X ist in der Regel keine Gleichgewichts-»Konstante«, da sein Zahlenwert von der Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung (bei konstantem T und P) abhängt. In einigen Fällen können wir jedoch beobachten, daß der Wert für k_γ wenig von der Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung abhängt. Insbesondere bei verdünnten Lösungen, in denen das Solvendum näherungsweise dem HENRYschen Gesetz und das Solvens dem RAOULTschen Gesetz gehorcht, können

wir die Standardzustände (wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt) so wählen, daß die Werte für alle γ gegen eins streben. In diesem Falle wird $K_a = K_X$ und

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_X$$

[8.63]

Solange diese Approximationen gelten, können wir eine Gleichgewichtskonstante K_X verwenden, die in Molenbrüchen ausgedrückt wird. Wir wollen eine solche angenäherte Gleichgewichtskonstante nicht zu gering schätzen; oft genug rechtfertigen ja die experimentellen Werte keine aufwendigere thermodynamische Behandlung des Gleichgewichtes. Wir müssen jedoch stets im Gedächtnis behalten, welche Standardzustände wir der Definition von ΔG^\ominus zugrunde gelegt haben. Für alle Reaktanden würde der Standardzustand der des reinen Stoffes sein: $X = 1$. Für das Solvens wäre dies die reine Flüssigkeit, für die gelösten Stoffe jedoch ein hypothetischer Zustand, bei dem $X = 1$, das Solvendum hingegen in einem Zustand ist, der dem bei unendlicher Verdünnung entspricht. Als Beispiel für die Berechnung von K_X hatten wir in Tab. 8.1 ein Veresterungsgleichgewicht kennengelernt. Tatsächlich gibt es nicht viele sorgfältige Gleichgewichtsuntersuchungen an Lösungen, in denen nicht Elektrolyte und damit Effekte vorkämen, die der elektrolytischen Dissoziation zuzuschreiben sind. (Solche Systeme werden im 10. Kapitel diskutiert.) Ein oft zitiertes Beispiel ist eine frühe Arbeit (1895) von CUNDALL über die Dissoziation von Distickstofftetroxid in Chloroformlösung: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$. Tab. 8.9 zeigt einige seiner experimentellen Ergebnisse zusammen mit den hieraus berechneten Werten für K_X . Wir haben dieser Tabelle auch noch die berechneten Werte einer Gleichgewichtskonstante auf der Grundlage von Konzentrationen (mol dm^{-3}) beigefügt:

$$K_c = c_{\text{NO}_2}^2 / c_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$X(\text{N}_2\text{O}_4)$	$X(\text{NO}_2)$	K_X	$c(\text{N}_2\text{O}_4)$	$c(\text{NO}_2)$	$K_c/\text{mol dm}^{-3}$
$1,03 \cdot 10^{-2}$	$0,93 \cdot 10^{-6}$	$8,40 \cdot 10^{-11}$	0,129	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
1,81	1,28	9,05	0,227	1,61	1,14
2,48	1,47	8,71	0,324	1,85	1,06
3,20	1,70	9,03	0,405	2,13	1,12
6,10	2,26	8,37	0,778	2,84	1,04
Durchschnitt		$8,71 \cdot 10^{-11}$	Durchschnitt		$1,08 \cdot 10^{-5}$

Tab. 8.8 Dissoziation des N_2O_4 in Chloroformlösung bei 281,35 K; c in mol dm^{-3} .

Hier muß gleich deutlich gemacht werden, daß sich die Größe K_c von der Beziehung $\Delta G^\ominus = -RT \ln K_a$ herleitet, bei der wir andere Standardzustände zugrunde gelegt hatten. Wir müssen daher andere Aktivitätskoeffizienten ${}^c\gamma$ verwenden, für die die folgende Beziehung gilt:

$$a = {}^c\gamma c$$

Für $c \rightarrow 0$ wird ${}^c\gamma \rightarrow 1$ und $K_a \rightarrow K_c$. Der zugehörige Standardzustand ist der hypothetische Zustand des Solvens bei einer Konzentration von 1 mol dm^{-3} ($c = 1$), aber mit einer Umgebung wie bei der extrem verdünnten Lösungen. Wenn wir uns für K_X entscheiden und die Standardzustände entsprechend wählen, finden wir für die Dissoziationsreaktion des Distickstofftetroxids

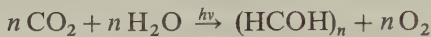
$$\Delta G_X^\ominus = -RT \ln K_X = 54,19 \text{ kJ}$$

Wenn wir uns für K_c und die zugehörigen Standardzustände entscheiden, erhalten wir:

$$\Delta G_c^\ominus = -RT \ln K_c = 26,75 \text{ kJ}$$

19. Thermodynamik biochemischer Reaktionen

Unsere Sonne ist der Energiespender für alles Leben auf der Erde. Durch photosynthetische Reaktionen in Pflanzen wird ein Teil dieser Energie in Form chemischer freier Energie in Kohlehydraten gespeichert:



Durch den Abbau der Kohlehydrate im Stoffwechsel des tierischen und menschlichen Körpers wird Energie frei, die zu folgenden Zwecken verwendet wird:

- (1) Aufrechterhaltung der Körpertemperatur (bei Warmblütern),
- (2) Verrichtung von Muskelarbeit,
- (3) Durchführung chemischer Synthesen im Organismus,
- (4) Produktion elektrischer Energie für die Aktivität des Nervensystems und
- (5) Transport (»Pumpen«) von Ionen und Molekeln gegen Konzentrationsgradienten.

Da der Körper von Warmblütern angenähert einem isothermen und isobaren System entspricht, verwenden wir bei der Diskussion der im Organismus ablaufenden chemischen und physikalisch-chemischen Vorgänge die GIBBSsche freie Energie G als thermodynamisches Potential. Die Änderung dieses Potentials, ΔG , stellt die bei physiologisch-chemischen Reaktionen zur Verfügung stehende Energie dar, also die freie Energie für Muskelarbeit, Ionentransport oder für die Erzeugung elektrischer Signale.

Chemische Reaktionen in biologischen Systemen sind gewöhnlich dadurch charakterisiert, daß die treibende Kraft einer Reaktion den Forderungen des jeweiligen Prozesses genau angepaßt ist. Auf diese Weise wird sehr wenig freie Energie vergeudet. Obwohl auch physiologische Vorgänge irreversibel sind, sorgt die feine Balance zwischen treibender Kraft und entgegengesetzt gerichteter Kraft

für einen bemerkenswert hohen Wirkungsgrad bei den verschiedenen Verwandlungen der chemischen freien Energie im lebenden Organismus. Kohlehydrate und Fette werden ja im Organismus nicht wie in einer wenig leistungsfähigen Verbrennungsmaschine in einem Zuge, sondern vielmehr in einer ganzen Reihe von Stufen verbrannt, von denen eine jede das thermodynamische Potential G nur um einen relativ kleinen Betrag verringert.

Das menschliche Gehirn enthält etwa $6 \cdot 10^9$ Neuronen (Nervenzellen) und wiegt beim Erwachsenen etwa 1500 g. Die zur Bedienung des elektrischen Systems dieses »Rechenzentrums« notwendige Energie ist überraschend groß. Je Stunde verbraucht das Gehirn etwa 5,5 g Glucose; dies entspricht einer Leistung von 25 Watt. Dies ist auch der Grund für den beträchtlichen Sauerstoffbedarf des Gehirns. Beim Neugeborenen verbraucht das Gehirn etwa die Hälfte des gesamten vom Körper aufgenommenen Sauerstoffs; beim Erwachsenen sind es immer noch 20 ... 25%.

Die elektrische Aktivität der Gehirnzellen braucht freie Energie, die in Form von Ionenkonzentrationsgradienten zwischen den Zellmembranen gespeichert ist. Die Ionenkonzentrationen in den Zellen selbst betragen $150 \text{ mol m}^{-3} \text{ K}^+$ und $15 \text{ mol m}^{-3} \text{ Na}^+$; die interzelluläre Flüssigkeit enthält hingegen $5 \text{ mol m}^{-3} \text{ K}^+$ und $150 \text{ mol m}^{-3} \text{ Na}^+$. Die elektrischen Impulse entlang einer Nervenzelle (*Aktionspotentiale*) kommen primär durch das Eindringen von Na^+ -Ionen ins Zellinnere durch die zeitweise aktivierten Membranflächen zustande; im nichtaktivierten Zustand ist die Permeabilität der Membranen für Na^+ nur klein. Die in die Zellen eingedrungenen Natriumionen müssen *gegen* den hohen Konzentrationsgradienten wieder herausgepumpt werden (»aktiver« Transport). Dies geschieht durch eine »Natriumpumpe« in den Membranen, deren Wirkungsweise noch nicht wirklich aufgeklärt ist. Es ist jedoch bekannt, daß die freie Energie für die Natriumpumpe durch ATP (Adenosintriphosphat, Abb. 8.7) geliefert wird. ATP ist auch die Quelle freier Energie für die Muskelkontraktion und die Proteinsynthese. Mehr als 90% der vom Gehirn verbrauchten freien Energie ist zur Steuerung der Natriumpumpe erforderlich.

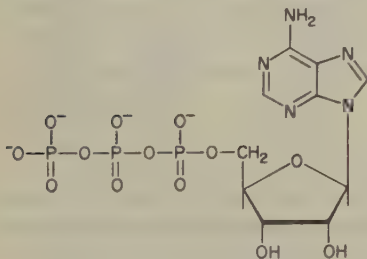


Abb. 8.7 Adenosintriphosphat (ATP).

20. Die freie Bildungsenthalpie biochemischer Stoffe in wäßriger Lösung

Biochemische Reaktionen verlaufen in wäßriger Lösung bei genau regulierten absoluten und relativen Ionenkonzentrationen und pH-Werten. Die Bedingungen, unter denen biochemische Reaktionen ablaufen, unterscheiden sich beträchtlich von den üblichen Standardzuständen für Reaktionen in Gasen oder unpolaren Flüssigkeiten. Unser Problem besteht nun darin, die bei kalorimetrischen Untersuchungen übliche Standardbedingung in physiologisch relevante Bedingungen zu übersetzen. Die freie Standardenthalpie für die Bildung von kristallinen Biochemikalien bei 298,15 K erhalten wir aus den experimentell bestimmten Bildungsenthalpien und den nach dem III. Hauptsatz aus der Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Kristallen bestimmten Entropien. Tab. 8.9 zeigt Beispiele für solche thermodynamischen Daten.

Die Affinität biochemischer Reaktionen wird durch das ΔG der Reaktion in einem wäßrigen physiologischen Medium bestimmt. Statt der freien Standardbildungsenthalpie $\Delta G_b^\ominus(s)$ der kristallinen Verbindungen wollen wir daher das $\Delta G_b^\ominus(aq)$ der in Wasser gelösten Stoffe wissen. Der geeignetste biochemische Standardzustand ist gewöhnlich eine Lösung mit einer Aktivität des gelösten Stoffes (im molalen Maßstab) von $m_a = 1$. Die Größe $\Delta G_b^\ominus(aq)$ läßt sich in folgender Weise aus $\Delta G_b^\ominus(s)$ berechnen:

- (1) Herstellung einer *gesättigten* Lösung der Kristalle in Wasser. Da in diesem Falle Solvens und Solvendum im Gleichgewicht stehen, gilt $\Delta G = 0$.

Kristalliner Zustand				Wäßrige Lösung		
Verbindung	$\frac{\Delta H_b^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S_b^\ominus}{\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_b^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{m_{\text{sat}}}{\text{mol kg}^{-1}}$	m_γ	$\frac{\Delta G_b^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$
DL-Alanin	-563,6	-644	-372,0	1,9	1,046	-373,6
DL-Alanylglycin	-777,8	-967	-489,5	3,161	0,73	-491,6
L-Aspartinsäure	-973,6	-812	-731,8	0,0377	0,78	-723,0
Glycin	-528,4	-431	-370,7	3,33	0,729	-372,8
Glycylglycin	-745,2	-854	-490,4	1,7	0,685	-490,8
DL-Leucin	-640,6	-975	-349,4	0,0756	1,0	-343,1
DL-Leucylglycin	-860,2	-1310	-469,9	0,126	1,0	-468,4

Tab. 8.9 Thermodynamische Daten von Aminosäuren und Peptiden bei 298,15 K. [Nach F. H. CARPENTER, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1120; in dieser Publikation finden sich auch die Hinweise auf Originalarbeiten.]

Diese Werte gelten für die zwitterionische Form im Standardzustand $m_a = 1$ und dem pH-Wert des isoelektrischen Punktes.

- (2) Berechnung von ΔG bei einer Änderung der Aktivität des Solvendums von seinem Sättigungswert a_{sat} in den Wert von $a = 1$ im Standardzustand:

$$\Delta G = RT \ln \frac{1}{a_{\text{sat}}} = -RT \ln (m_{\gamma} m)_{\text{sat}}$$

Um diese Berechnung durchführen zu können, müssen wir neben der Molalität der gesättigten Lösung auch den Aktivitätskoeffizienten bei dieser Molalität kennen. Damit ergibt sich:

$$\Delta G_b^{\ominus}(\text{aq}) = \Delta G_b^{\ominus}(\text{s}) - RT \ln (m_{\gamma} m)_{\text{sat}} \quad [8.64]$$

Als Beispiel berechnen wir die freie Standardbildungsenthalpie für eine wässrige Lösung von Glycin. Eine bei 298,15 K gesättigte wässrige Lösung von Glycin ist 3,30 molal. Nach Tab. 8.9 ist der molale Aktivitätskoeffizient einer gesättigten Lösung von Glycin $m_{\gamma} = 0,729$. Mit $\Delta G_b^{\ominus}(\text{s}) = -370,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ wird:

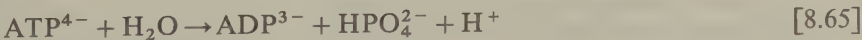
$$\begin{aligned} \Delta G_b^{\ominus}(\text{aq}) &= -370,7 - [8,314 \cdot 298,15 \cdot 10^{-3} \cdot 2,303 \cdot \log(3,30 \cdot 0,729)] \\ &= (-370,7 - 2,2) \text{ kJ mol}^{-1} = -372,9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Wir können solche Werte von $\Delta G_b^{\ominus}(\text{aq})$ dazu benützen, um Gleichgewichtskonstanten K_a für physiologisch-chemische Reaktionen zu berechnen. Für genaue Bestimmungen sollte das physiologische Lösemittel nicht reines Wasser sein; die Lösung sollte vielmehr auch die im betrachteten physiologischen System vorhandenen anorganischen Salze und organische Stoffe enthalten. Dies ist auch bei der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten zu berücksichtigen. Außerdem ist zu bedenken, daß bei vielen biochemischen Vorgängen in vivo (und bei entsprechender Wahl der Versuchsbedingungen auch in vitro) eine Temperatur von 310,7 K (37,5°C) typischer ist als eine solche von 298,2 K.

Viele wichtige Biochemikalien sind Säuren oder Basen, so daß der pH-Wert des Mediums einen beträchtlichen Einfluß auf die Affinitäten und Gleichgewichtskonstanten ausüben kann. Nun ist aber das physiologische Medium auf einen pH-Wert von 7,0 gepuffert; man kann daher bei den meisten Körperflüssigkeiten (ausgenommen natürlich Magensaft und einige andere Verdauungssekrete) davon ausgehen, daß die Wasserstoffionenkonzentration $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ist. Falls bei einer bestimmten Reaktion jedoch H^+ -Ionen verbraucht oder freigesetzt werden, hängt ΔG stark vom pH-Wert ab. Bei der Verdünnung oder Neutralisation einer Säure mit einer H^+ -Ionenaktivität von 1 auf eine Lösung, die 10^{-7} molal an H^+ ist, gilt bei 300 K:

$$\Delta G = RT \ln \frac{10^{-7}}{1} = -40,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Als Beispiel für die Auswirkungen des pH-Wertes und der Ionenkonzentration auf biochemische Gleichgewichte wollen wir die von ALBERTY analysierte Thermodynamik der Hydrolyse von ATP betrachten. Die Bruttoreaktionsgleichung lautet:



(ADP = Adenosindiphosphat).

Die Hydrolyse von 1 Mol ATP (bei pH 9) liefert 1 Mol H^+ -Ionen. Analytisch bestimmt werden meist die Gesamtmengen an ATP und ADP (in ionisierter und nichtionisierter Form), so daß die empirische Gleichgewichtskonstante gewöhnlich folgendermaßen formuliert wird:

$$K = \frac{[ADP][P_a]}{[ATP]} \quad [8.66]$$

($P_a \triangleq$ anorganisches Phosphat).

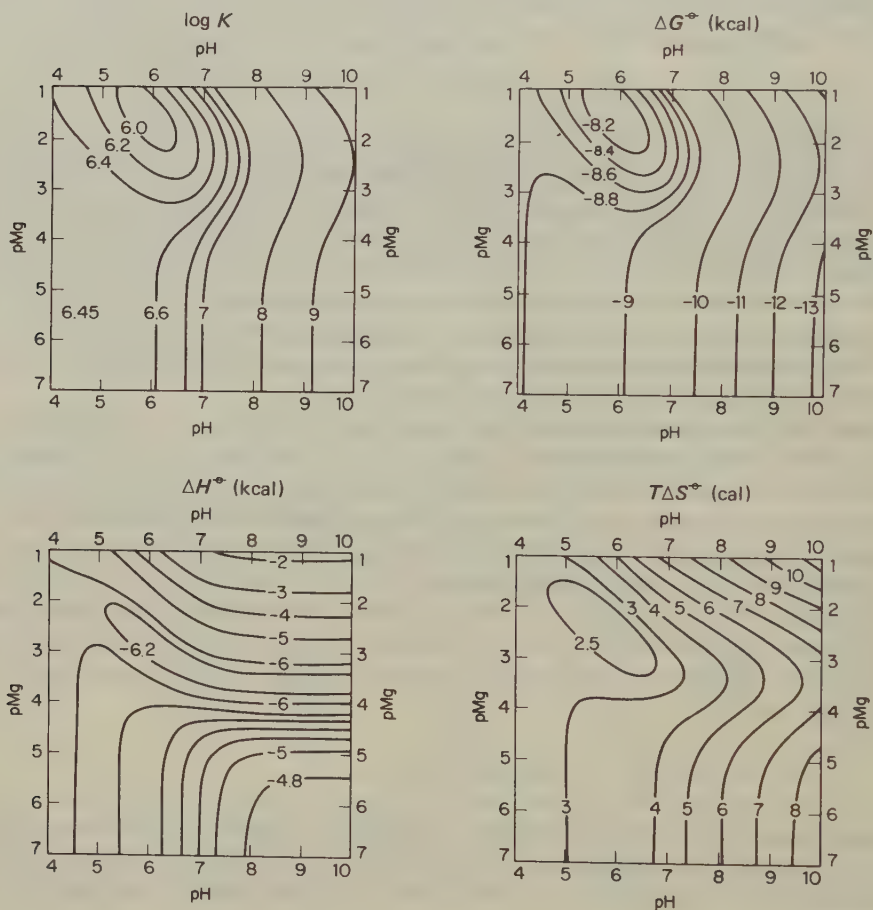
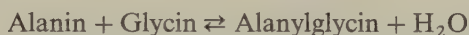


Abb. 8.8 Thermodynamische Parameter für die Reaktion $ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + P_a$ als Funktion von pH und pMg in einer Lösung von Tetra-*n*-propylammoniumchlorid mit einer konstanten Ionenstärke von 0,2 [nach R.A. Alberty, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 3290]. Die Hydrolyse von 1 Mol ATP bei pH 9 liefert 1 Mol H^+ -Ionen. ($P_a \triangleq$ anorganisches Phosphat.)

Sowohl ATP als auch ADP bilden mit einwertigen (Na^+ , K^+) und zweiwertigen Ionen (Mg^{2+} , Ca^{2+}) Komplexe, die in physiologischen Medien auftreten. Um die Analyse zu vereinfachen, betrachtete ALBERTY jedoch nur die Wirkungen von Mg^{2+} in einem Medium, dessen Ionenstärke (Abschn. 10-18) durch 0,2 m Tetra-*n*-propylammoniumchlorid konstant gehalten wurde. TPAC ist ein Salz mit einem großen organischen Kation, das in Gegenwart von H^+ und Mg^{2+} nur in sehr geringem Ausmaß Komplexe mit den Anionen des ATP und ADP bildet.

Durch Computeranalyse aller gleichzeitig auftretenden Gleichgewichte wurden die thermodynamischen Parameter K , ΔG^\ominus , ΔH^\ominus und $T\Delta S^\ominus$ für die Reaktion [8.65] als Funktion der pH- und pMg-Werte ($-\log[\text{Mg}^{2+}]$) berechnet und die Resultate in der Form von Konturdiagrammen aufgezeichnet (Abb. 8.8). Wegen der Schlüsselrolle des ATP als Quelle der freien Energie für die meisten physiologischen Vorgänge stellen diese Diagramme einen wesentlichen Teil der thermodynamischen Grundlagen für lebende Systeme dar. (Hierbei sind stets die in 3-11 und 3-12 erörterten Einschränkungen zu berücksichtigen.)

Eine interessante Frage ist die nach der Spontaneität der Bildung von Polypeptiden aus Aminosäuren und nach der Lage des Gleichgewichts dieser Kondensationsreaktion. Als Beispiel diene die folgende Reaktion:



Die zur Berechnung von ΔG^\ominus und K_a dieser Reaktion notwendigen Daten entnehmen wir der Tab. 8.9. Wir nehmen außerdem an, daß die Reaktanden und das Produkt als Zwitterionen vorliegen, die Lösung also neutral reagiert. Den Wert für ΔG_b^\ominus des flüssigen Wassers entnehmen wir Tab. 8.2 zu $-237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Damit gilt für die freie Reaktionsenthalpie dieser Reaktion unter Standardbedingungen:

$$\Delta G^\ominus = (-491,6 - 237,2) \text{ kJ} - (-373,6 - 372,8) \text{ kJ} = 17,6 \text{ kJ}$$

Für die Gleichgewichtskonstante bei 298,2 K gilt:

$$K_a = e^{-\Delta G^\ominus/RT} = 8,26 \cdot 10^{-4}$$

Aus beiden Werten können wir schließen, daß das Gleichgewicht so weit auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt, daß eine spontane Kondensation von Aminosäuren in wäßriger Lösung unter Bildung von Peptidgruppen nur in einem sehr geringen Ausmaße stattfindet. In der Tat muß bei der Biosynthese von Proteinen freie Enthalpie von außen ins System gebracht werden. Dies geschieht durch ATP, das seine Synthese wiederum der Sonnenenergie verdankt.

In Kapitel 3 wurde kategorisch festgestellt, daß die Gleichgewichtsthermodynamik nichts über die Vorgänge in lebenden Zellen aussagen könne. Dennoch sind wir hier unbekümmert dabei, thermodynamische Argumente bei der Beurteilung biochemischer Reaktionen heranzuziehen. Dies ist kein Widerspruch. Die thermodynamischen Berechnungen zeigen, welche Reaktionen *in vitro* möglich und

welche unmöglich sind. Selbstverständlich können Laborversuche das physiologische Milieu und die Vorgänge in einer lebenden Zelle nur simulieren. Die Anwendung thermodynamischer Betrachtungen auf lebende Zellen macht zusätzliche Postulate notwendig, die in jedem Falle auf ihre Richtigkeit geprüft werden müssen.

Für die Übertragung unserer in-vitro-Ergebnisse müssen wir fordern, daß der Vorgang, den wir in der Zelle beobachten (z. B. die Knüpfung einer Peptidbindung) in keiner Weise mit irgendwelchen anderen physikalischen oder chemischen Prozessen in der Zelle gekoppelt ist. Wenn dies zutrifft, können wir unsere Gleichgewichtsthermodynamik auf die Reaktion in der Zelle anwenden. Der Beweis dafür, daß keine Kopplung vorliegt, ist ein empirisches Problem. Wir wissen z. B., daß Zellen ohne Zufuhr von ATP keine Peptidbindungen synthetisieren.

Eine wesentliche Verbreiterung der theoretischen Basis ließe sich erhalten, wenn die Formulierung der Thermodynamik in der Weise erweitert würde, daß sich Zustandsfunktionen wie G , H und S auch auf Systeme anwenden ließen, die nicht im Gleichgewicht sind. Dies ist das Gebiet der sehr bedeutungsvollen Ungleichgewichtsthermodynamik (Abschn. 9-24 bis 9-27).

21. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in Lösungen

Mit der Gleichgewichtskonstante K_x (auf der Basis der Molenbrüche) läßt sich der Einfluß des Drucks auf die Lage des Gleichgewichts in idealen Lösungen beschreiben. Aus [7.12] und [8.63] erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^\bullet}{RT} \quad [8.67]$$

Hierbei ist ΔV^\bullet die Differenz zwischen den Volumina der reinen flüssigen Produkte und den Volumina der reinen flüssigen Ausgangsstoffe. Bei realen Lösungen können die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten auf der Basis der Molenbrüche zur Formulierung der Gleichgewichtskonstanten verwendet werden. Wir erhalten dann mit [8.62]:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad [8.68]$$

Wenn die Reaktion mit einem starken Volumeneffekt ΔV einhergeht, kann ein beträchtlicher Einfluß des Drucks auf die Gleichgewichtskonstante beobachtet werden. Tritt z. B. (beim Einsatz molarer Mengen) ein ΔV_m von -20 cm^3 auf, dann würde eine Drucksteigerung auf das 10^3 -fache den Wert von K auf das 2,3-fache, eine solche auf das 10^4 -fache seinen Wert auf das 3500fache erhöhen.

Bei Reaktionen von unpolaren Flüssigkeiten oder unpolaren Molekeln in unpolaren Lösemitteln ist ΔV gewöhnlich sehr klein, es sei denn, die Reaktion wäre von einer Änderung der Zahl der kovalenten Bindungen begleitet. Wenn die Zahl der Bindungen in einem reagierenden System zunimmt, wird ΔV negativ, und umgekehrt. Die Ursache hierfür ist, daß die Entfernung zwischen kovalent gebundenen Atomen kleiner ist als bei ungebundenen. Vinylpolymerisationen gehen mit einer Zunahme der σ -Bindungen je Atom einher und haben ein stark negatives ΔV ; sie werden daher durch erhöhten Druck merklich begünstigt. Die Dimerisierung von NO_2 in CCl_4 -Lösung wurde eingehend studiert (Tab. 8.10, vgl. Tab. 8.8):



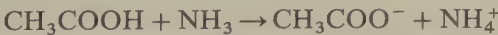
Erhöht man bei 324,7 K den Druck von 1 bar auf 1500 bar, so steigt K_m auf das 4fache an; dies entspricht einem Durchschnittswert von $\Delta V_m = -23 \text{ cm}^3$. Zur Integration von [8.71] müssen wir ΔV als Funktion des Drucks kennen. Diese Funktion ist jedoch innerhalb gewisser Grenzen linear, so daß wir ΔV näherungsweise als konstant ansehen können.

Temperatur/K	Druck/bar	K_m/K_m^\ominus (K_m^\ominus bei 1,013 bar)
295,2	750	2,08
	1500	3,77
324,7	750	2,30
	1500	4,06

Tab. 8.10 Einfluß des Drucks auf das Gleichgewicht $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ (in CCl_4 -Lösung).

Die Volumenänderung ΔV bei einer chemischen Reaktion kann direkt mit einem Dilatometer gemessen werden, das gewöhnlich aus einem Reaktionskolben mit einem geeichten Kapillarrohr besteht (s. a. 9-2). LINDERSTRÖM-LANG und Mitarbeiter haben auf diese Weise das ΔV bei biochemischen Reaktionen bestimmt, z. B. bei der Denaturierung von Proteinen und bei der Inaktivierung oder Inhibierung von Enzymen.

Konformationsänderungen von Proteinen im wäßrigen Medium verursachen oft merkliche Volumenänderungen. Bei der Hydrolyse einer Peptidbindung tritt fast immer eine Volumenverringerung ein, da neu auftretende, elektrisch geladene Gruppen eine Kontraktion des umgebenden Wassers erzeugen. Diesen Effekt nennt man *Elektrostriktion*. Er wird auch bei der einfachen Reaktion



beobachtet; bei 298 K ist $\Delta V_m = -17,4 \text{ cm}^3$.

22. Der Einfluß des Drucks auf die Aktivität von Stoffen in kondensiertem Zustand

Die Fugazität gasförmiger Stoffe ist stark druckabhängig. Im Gegensatz hierzu können wir den Einfluß des Drucks auf die Aktivitäten in kondensierten Phasen im Bereich mäßiger Drücke ohne einen ernstlichen Fehler vernachlässigen. Der Effekt hoher Drücke kann jedoch beträchtlich sein; dies ist vor allem bei geochemischen, ozeanographischen und astrochemischen Theorien und Untersuchungen zu beachten. In jedem Falle sollten wir wissen, wie wir den Einfluß des Drucks auf kondensierte Phasen bei unserer thermodynamischen Theorie des Gleichgewichts berücksichtigen müssen.

Bei konstanter Temperatur können wir die Abhängigkeit der Fugazität einer Komponente i vom Gesamtdruck nach [8.31] berechnen:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i = V_i^m dP$$

Das Verhältnis der Fugazität bei irgendeinem Druck P zur Fugazität bei 1,013 bar hat das Symbol Γ erhalten:

$$\Gamma_i = f_i^P / f_i^{1 \text{ atm}} = a_i^P / a_i^{1 \text{ atm}} \quad (\text{reale Mischphasen})$$

Es gilt nun:

$$\ln \Gamma_i = \ln \frac{f_i^P}{f_i^{1 \text{ atm}}} = \frac{1}{RT} \int_1^P V_i^m dP \quad [8.69]$$

Hieraus folgt:

$$\frac{f_i^P}{f_i^\ominus} = \Gamma_i \frac{f_i^{1 \text{ atm}}}{f_i^\ominus}$$

Da f_i^\ominus die Fugazität von i in seinem Standardzustand darstellt, gilt:

$$f(\text{bei } P) = \Gamma_i f(\text{bei } 1,013 \text{ bar}) \quad [8.70]$$

Wenn wir den auf Molenbrüchen beruhenden Standardzustand verwenden, erhält [8.70] die folgende Form:

$$f_i = \Gamma_i \gamma_i X_i \quad [8.71]$$

Für eine reine Flüssigkeit oder einen reinen Festkörper ist die Aktivität bei 1,013 bar gleich 1, wenn der Standardzustand definiert ist als der der Flüssigkeit oder des Festkörpers bei 1,013 bar.

Als Beispiel für die Anwendung von [8.69] wollen wir die Daten von BRIDGEMAN (P. W. BRIDGEMAN, *The Physics of High Pressure*; Bell, London 1949) für die Be-

rechnung der Aktivität reinen, flüssigen Wassers bei 323,2 K und einem Druck von 10^4 bar berechnen. In diesem Falle ist $V_i^m = V_m$, und die Integration in [8.69] kann graphisch durch Abtragen des Molvolumens des Wassers gegen den Druck und Messen der Fläche unter der Kurve geschehen. Diese Art der Bestimmung von Γ ist in Abb. 8.9 gezeigt. Die Integration ergibt $\Gamma = 442$; die Aktivität des reinen flüssigen Wassers bei 323,2 K und 10^4 bar ist daher $\alpha = 441$. Bei 100 bar würde die Aktivität etwa 1,40 betragen. Hieraus ist zu ersehen, daß wir bei mäßigen Drücken den Einfluß des Drucks auf die Aktivität einer kondensierten Phase oft vernachlässigen können, keinesfalls jedoch bei sehr hohen Drücken.

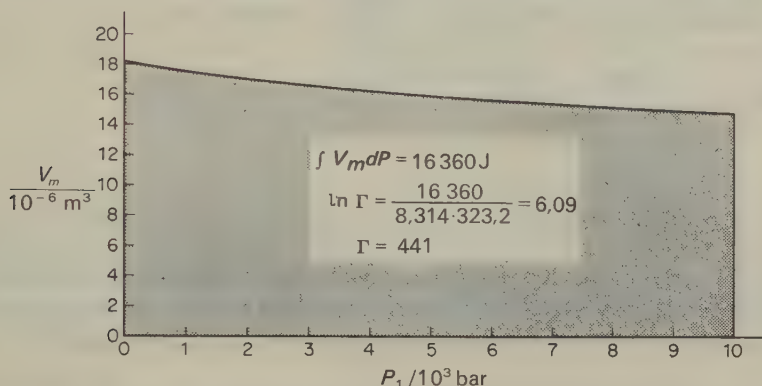
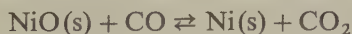


Abb. 8.9 Berechnung der Aktivität des Wassers bei 323,2 K und 10^4 bar durch graphische Bestimmung des Integrals [8.69]. V_m bedeutet das Molvolumen des Wassers.

23. Chemische Gleichgewichte in heterogenen Systemen mit fester Phase

Im einfachsten Falle treten bei reagierenden Systemen dieser Art reine Flüssigkeiten oder Festkörper auf. Als Beispiel wollen wir die Reduktion des Nickeloxids betrachten:



Der allgemeine Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante ist in diesem Falle

$$K_a = \frac{a_{\text{Ni}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{NiO}} a_{\text{CO}}}$$

Diesen Ausdruck kann man folgendermaßen umformulieren:

$$K_a = \frac{f_{\text{CO}_2} \cdot \Gamma_{\text{Ni}}}{f_{\text{CO}} \Gamma_{\text{NiO}}}$$

Bei mäßigen Drücken sind Γ_{Ni} und $\Gamma_{\text{NiO}} = 1$ (s. u.). Wenn sich die reagierenden Gase ideal verhalten, dann bekommen wir den folgenden, einfachen Ausdruck

$$K_p = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$$

Für heterogene Gleichgewichte, an denen reine feste oder flüssige Stoffe teilnehmen, wurde die allgemeine Regel eingeführt, daß die Aktivitäten der reinen, kondensierten Stoffe = 1 gesetzt werden; auf diese Weise treten im Gleichgewichtsausdruck keine Terme für reine kondensierte Phasen auf. Für die Reduktion des Nickeloxids durch Kohlenoxid bei 1500 K und 101325 Pa gilt

$\Delta G^\ominus = -81,09 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mit $\ln K_p = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT}$ erhalten wir:

$$\ln K_p = \frac{81090}{8,314 \cdot 1500} = 6,50$$

und

$$K_p = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = 6,67 \cdot 10^2$$

Wenn der Partialdruck des Kohlenoxids so weit ansteigt, daß das Verhältnis P_{CO_2} zu P_{CO} unter den Wert von $6,67 \cdot 10^2$ absinkt, wird NiO zu Ni reduziert. Wird das Verhältnis größer als der angeführte Wert, dann wird Ni zu NiO oxidiert.

9. Kapitel

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Da nun die Elemente keine gemischten Körper bilden können, es sei denn, sie würden verändert, da sie aber nicht verändert werden können, wenn sie nicht aufeinander einwirken, und da sie nicht aufeinander einwirken können, wenn sie sich nicht gegenseitig berühren, müssen wir uns zunächst ein wenig mit diesem Kontakt oder der gegenseitigen Berührung, der Aktion, dem Erleiden und der Reaktion beschäftigen.

DANIEL SENNERT (1669)

Bei chemischen Reaktionen stellen wir uns zwei grundlegende Fragen: In welche Richtung geht eine chemische Reaktion, und wie rasch verläuft sie? Die erste Frage betrifft die Lage chemischer Gleichgewichte; sie wird beantwortet durch die chemische Thermodynamik. Die zweite Frage wird von der *chemischen Kinetik* gestellt: Mit welcher Geschwindigkeit erreicht eine chemische Reaktion das Gleichgewicht?

Die chemische Kinetik befaßt sich mit zwei großen Gebieten: der Geschwindigkeit homogener (*Homogenkinetik*) und heterogener Reaktionen (*Heterogenkinetik*). Homogene Reaktionen verlaufen vollständig in einer Phase, heterogene an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Nicht wenige Mehrstufenreaktionen beginnen an einer Grenzfläche, setzen sich in einer homogenen Phase fort und werden an einer Grenzfläche abgebrochen.

Die Untersuchung der Kinetik einer chemischen Reaktion geschieht in zwei Schritten:

1. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der Konzentrationen von Ausgangsstoffen und Produkten zu verschiedenen Zeiten; Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten.
2. Herstellung eines Zusammenhangs zwischen den Werten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Natur der miteinander reagierenden Stoffe sowie der Art ihrer Wechselwirkung.

1. Die Geschwindigkeit einer chemischen Veränderung

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* v ist definiert als

$$v := d\xi/dt$$

[9.1]

Hierin ist ξ die *Laufzahl* der Reaktion (8-2). Für eine allgemeine stöchiometrische Gleichung gilt:

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightarrow v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots$$

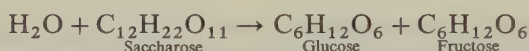
$$v := \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_1} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{v_2} \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{v'_1} \frac{dn'_1}{dt} = \frac{1}{v'_2} \frac{dn'_2}{dt} = \dots \quad [9.2]$$

Hierin ist n_1 die Anzahl der Mole des Ausgangsstoffs A_1 , n_2 die des Ausgangsstoffs $A_2 \dots$. Bei einem temperatur- und volumenkonstanten System können wir die Reaktionsgeschwindigkeit einfach durch die Konzentrationen und ihre Veränderungen ausdrücken: $c_j = n_j/V$. Es ist dann:

$$v := \frac{d\xi}{dt} = -\frac{V}{v_1} \frac{dc_1}{dt} = -\frac{V}{v_2} \frac{dc_2}{dt} = \frac{V}{v'_1} \frac{dc'_1}{dt} = \frac{V}{v'_2} \frac{dc'_2}{dt} = \dots \quad [9.3]$$

In der Kinetik bedeutet *Reaktionsgeschwindigkeit* meist die Geschwindigkeit je Volumeneinheit (c/V) in einem volumenkonstanten System.

Schon die Metallurgen, Bierbrauer, Weingärtner und Alchemisten des Altertums und Mittelalters machten die Beobachtung, daß chemische Reaktionen eine gewisse Zeit benötigen. Die ersten quantitativen Untersuchungen von Bedeutung stammen jedoch von L. WILHELMY (1850), der die Inversion des Rohrzuckers in sauren Lösungen untersuchte:



Der Fortgang dieser Reaktion läßt sich durch ein Polarimeter verfolgen (Messung der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Stoffe). Die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose zu einem beliebigen Zeitpunkt erwies sich als proportional der Konzentration c der jeweils noch vorhandenen Saccharose. Für die Geschwindigkeit dieser Reaktion gilt also:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c$$

Die Konstante k_1 nennt man die *Geschwindigkeitskonstante* der Reaktion. Ihr Zahlenwert ist (nahezu) proportional der jeweiligen Säurekonzentration. Da die Säure nicht in der stöchiometrischen Reaktionsgleichung auftritt, wirkt sie offenbar als Katalysator: Sie erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne selbst verbraucht zu werden.

Durch Integration der differentiellen Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit erhält man:

$$\ln c = -k_1 t + C$$

Zur Zeit $t = 0$ hat die Konzentration ihren Ausgangswert c_0 ; es ist also $C = \ln c_0$

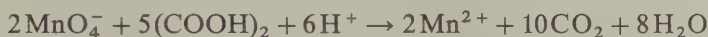
und $\ln c = -k_1 t + \ln c_0$, oder

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

In der Tat folgt die saure Spaltung der Saccharose an der Acetalbrücke sehr genau diesem kinetischen Gesetz, und so darf man sagen, daß Wilhelmy durch seine Arbeiten zum Gründer der chemischen Kinetik wurde.

In der wichtigen Arbeit von GULDBERG und WAAGE (1863) wurde das chemische Gleichgewicht zum ersten Mal interpretiert. Einige Zeit später setzte VAN'T HOFF die Gleichgewichtskonstante gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion: $K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$.

In den Jahren 1865 bis 1867 untersuchten A. V. HARCOURT und W. ESSON die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure (in saurem Medium). Trotz der komplizierten Bruttoreaktionsgleichung



ist die Kinetik einfach; die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Produkt der Konzentrationen von Permanganat und Oxalsäure. Offenbar läßt sich aus der stöchiometrischen Gleichung von Reaktionen nicht auf deren Kinetik schließen. Diese Überlegungen führten Harcourt und Esson zu einer Theorie aufeinanderfolgender Reaktionen.

2. Experimentelle Methoden der chemischen Kinetik

Bei quantitativen kinetischen Messungen wollen wir den Einfluß der Konzentrationen im Reaktionsgemisch auf die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Alle anderen Größen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen könnten, insbesondere die Temperatur und der Druck, müssen konstant gehalten werden. Es besteht also die Aufgabe, zu bestimmten Zeiten die Konzentrationen bestimmter Reaktionsteilnehmer zu messen. Letzteres bereitet die größeren Schwierigkeiten. Eine Reaktion kann in der Regel nicht beliebig in Gang gesetzt und wieder unterbrochen werden. Es wurden also besondere Methoden für die kontinuierliche oder diskontinuierliche Messung der Zusammensetzung eines Systems entwickelt. Die letzteren Methoden sind sehr problematisch. Man entnimmt dem reagierenden Gemisch von Zeit zu Zeit kleine Proben, unterbricht darin die Reaktion (z. B. durch Abkühlen oder durch Zugabe von Inhibitoren) und analysiert die Zusammensetzung. Die Probeentnahme soll die Reaktion so wenig wie möglich beeinflussen. Alternativ kann man die Reaktion unter möglichst gleichen Bedingungen in einer Anzahl gleicher Gefäße zu gleicher Zeit in Gang setzen und nach gewissen Zeiten die Reaktion in jeweils einem Gefäß unterbrechen und die Reaktionsmischung analysieren. Hier ist die Voraussetzung der Gleichheit der Reaktionsbedingungen nur schwierig zu erreichen.

Elegant ist es, den Reaktionsablauf durch die Veränderung bestimmter physikalischer Eigenschaften des Reaktionsgemisches zu verfolgen. Die zu messende physikalische Größe muß in einem eindeutigen Zusammenhang zum Fortgang der Reaktion stehen; andere Variable, die die physikalische Messung beeinflussen könnten, müssen konstant gehalten werden. Die wichtigsten Methoden sind:

1. Colorimetrie und Absorptionsspektroskopie.
2. Messung der Dielektrizitätskonstanten¹.
3. Messung des Brechungsindex².
4. Messung der optischen Rotation.
5. Messung von Volumen- (Dilatometrie) und Druckänderungen.
6. Isotherme Differenzkalorimetrie.

Dilatometrische Methoden haben eine große Bedeutung bei der Verfolgung von Polymerisationsreaktionen gewonnen. Die Polymerisation eines Monomeren wird von einer Volumenkontraktion begleitet, die automatisch gemessen und als Maß für den Umsatz verwendet werden kann. Kontinuierliche Meßmethoden sind bei Kettenreaktionen besonders wichtig, da hier eine Probenahme ohne Beeinflussung des Reaktionsgemisches praktisch unmöglich ist. Ein Präzisionsdilatometer für die Verfolgung von Emulsionspolymerisationen haben LEY et al. beschrieben (Abb. 9.1 a).

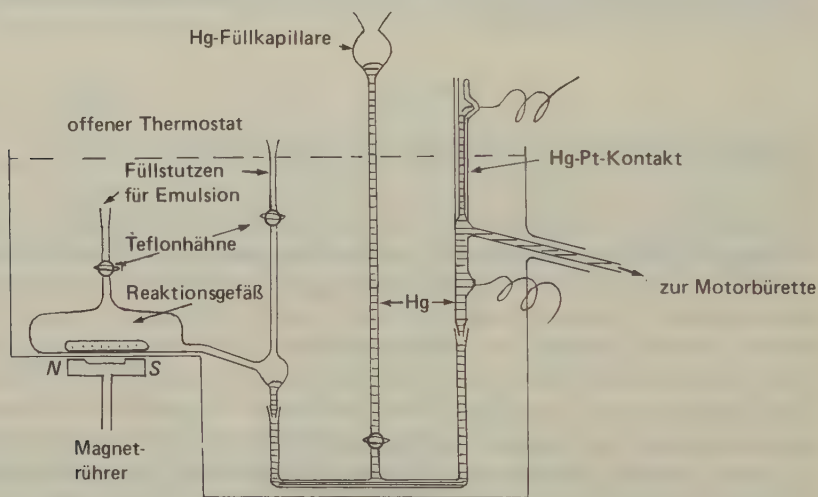


Abb. 9.1a Präzisionsdilatometer für kinetische Messungen an polymerisierenden Systemen [G. J. M. Ley, D. O. Hummel, Christel Schneider, *Adv. Chem. Series* 66 (1967) 184–202].

Gasreaktionen, bei denen sich das Gesamtvolumen der Mischung unter isobaren Bedingungen verändert ($\Sigma v \neq 0$), lassen sich leicht durch die Druckänderung

¹ T. G. MAJURY, H. W. MELVILLE, *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 496

² N. GRASSIE, H. W. MELVILLE, *ibid. A* 207 (1951) 285

unter isochoren Bedingungen verfolgen. Bei den Ergebnissen muß natürlich der jeweils herrschende Druck berücksichtigt werden. Sehr wichtig ist außerdem, daß die Reaktion tatsächlich gemäß der angegebenen stöchiometrischen Gleichung abläuft. So bildet sich bei der thermischen Spaltung des Ethans in Ethen und Wasserstoff eine kleine Menge an Methan, die eine zusätzliche Drucksteigerung hervorruft und damit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit vortäuscht.

Zur Untersuchung schneller Reaktionen führt man die Messungen häufig an Fließsystemen durch (9-22). Will man mit den Messungen am reagierenden System nahe bei den ursprünglichen Konzentrationsbedingungen, also z. B. gleich nach dem Einsetzen der Reaktion, beginnen, dann empfiehlt sich die »stopped-flow«-Methode (Methode des unterbrochenen Fließens). Diese wurde vornehmlich auf Reaktionen in Lösungen, insbesondere auf enzymatische Reaktionen, angewendet. Hier hat sie noch den zusätzlichen Vorzug, mit geringen Stoffmengen auszukommen.

Abb. 9.1 b zeigt einen stopped-flow-Apparat für eine Gasreaktion. Er wurde für die Untersuchung der Reaktion $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$ entwickelt, und zwar für Bedingungen, unter denen die Reaktion innerhalb von 0,1 s abläuft. Zwei Gasströme ($\text{O}_2 + \text{NO}_2$ und $\text{O}_3 + \text{O}_2$) treten tangential in die Mischzelle ein und mischen sich sehr rasch ($< 0,01$ s). Gleich darauf wird ein Teil des Gasgemisches durch einen magnetisch betriebenen Edstahlschieber abgesperrt. Das Verschwinden des braunen NO_2 wird durch die Intensitätsänderungen in einem hindurchgeschickten Lichtstrahl bestimmt. Der Strahl wird durch einen rotierenden Sektor von 300 Hz unterbrochen; die Lichtpulse fallen auf einen Sekundärelektronen-vervielfacher, dessen Signale von einem Oszillographen wiedergegeben werden.

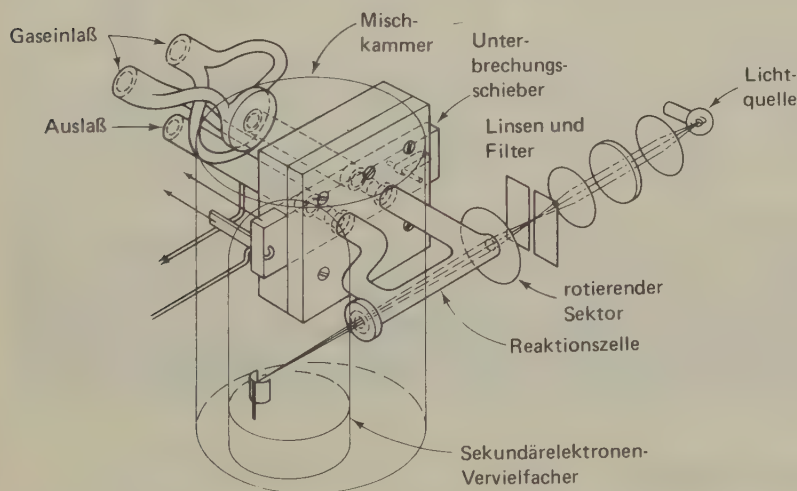


Abb. 9.1b Apparatur nach Johnston und Yost zur Untersuchung schneller Gasreaktionen. Isometrische Projektion der Mischkammer, des Unterbrechungsschiebers und des Reaktionsrohres (2 mm Durchmesser); Lichtquelle, Filter und Linsen sind schematisch dargestellt. [*J. Chem. Phys.* 17 (1949) 386.]

Die Ausschläge der Oszillographenkurve werden fotografiert; aus der Höhe der Ausschläge lassen sich die NO_2 -Konzentrationen in einem Abstand von je $1/300$ s bestimmen.

Nach demselben Prinzip wurden auch »stopped-flow-Zellen« für Flüssigkeitsreaktionen konstruiert. Extrem schnelle Reaktionen lassen sich mit dieser Anordnung nicht messen, da das Füllen der Meßzelle eine gewisse Zeit erfordert und beim Schließen der Zuführungen durch den Stahlschieber eine Unterbrechungsstörung auftritt, die erst abklingen muß. Je größer die Eintrittsgeschwindigkeit der Reaktanden ist, um so größer ist die Störung beim Verschließen der Zelle; macht man also die eine Totzeit minimal, so erreicht die andere einen Maximalwert. Abb. 9.1c zeigt Meßergebnisse, die mit einer solchen Zelle erhalten wurden.

Für Reaktionen, die noch schneller als innerhalb einer Millisekunde ablaufen, wurden verschiedene Relaxationsmethoden entwickelt (9-21, 18-6). Bei diesen Methoden wird das Mischproblem, insbesondere das Problem der Mischzeit, durch einen geistreichen Trick völlig vermieden: Das System wird durch einen energischen und sehr kurzzeitigen Eingriff, z. B. durch eine Schockerwärmung unter dem Einfluß einer elektrischen Entladung, aus dem Gleichgewicht gebracht. Anschließend wird die Geschwindigkeit gemessen, mit der das System in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt (EIGENSche Methode, S. 421 ff.).

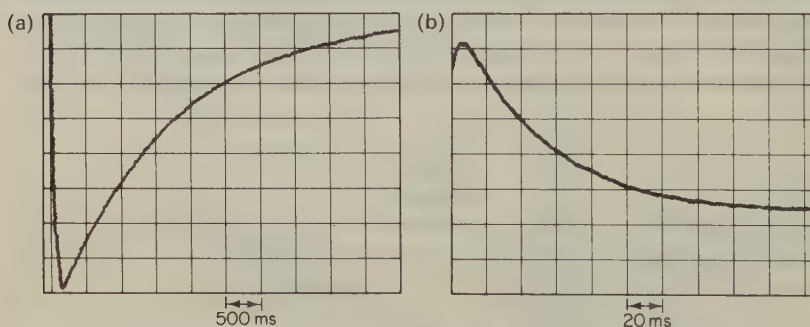


Abb. 9.1c Oszillographenaufzeichnung der Reaktion eines kurzlebigen Zwischenprodukts: Zeitabhängigkeit der Absorption eines Substrachromophors (Furylacrylamido-Gruppe) bei der Reaktion von $\text{N}[\beta(2\text{-Furyl})\text{acryloyl}]\text{-L-tryptophan-methylester}$ mit einem molaren Überschuß von α -Chymotrypsin; pH 5,30, 330 nm. (a) Registriergeschwindigkeit 500 ms je Teilungsstrich. (b) Dieselbe Reaktion bei einer Registriergeschwindigkeit von 20 ms je Teilungsstrich. Die Zeitspanne zwischen Mischen und Beobachtung liegt in der Größenordnung von einigen Millisekunden. Hiernach liegt die Zeitauflösung in der Größenordnung von 0,1 ms.

3. Reaktionsordnung

Die Gesetze für die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen haben zweifache praktische Bedeutung. Einmal geben sie erschöpfende Auskunft über den Zeitablauf einer Reaktion; sie können also zur Berechnung von Reaktionszeiten, Zeit-

ausbeuten und optimalen wirtschaftlichen Bedingungen verwendet werden. Zum anderen erlauben die experimentell bestimmten Gesetze in einfacheren Fällen einen Einblick in den Chemismus der jeweils betrachteten Reaktion. Allerdings müssen wir uns hier schon verdeutlichen, daß das empirische Geschwindigkeitsgesetz in der Regel die molekularen Details einer Reaktion nicht widerspiegeln kann.

Das kinetische Experiment liefert zunächst nur verschiedene Konzentrationswerte zu verschiedenen Zeiten. Die theoretischen Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer haben jedoch die allgemeine Form

$$\frac{dc_1}{dt} = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

(Hierin bedeutet c_1 die Konzentration des jeweils interessierenden Ausgangsstoffes oder Produktes. Im ersteren Falle wird der Differentialausdruck negativ.) Um die experimentellen Ergebnisse auswerten zu können, müssen wir also entweder das entsprechende Gesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit integrieren oder die experimentell bestimmte Kurve der Zeitabhängigkeit der Konzentration differenzieren.

Die Reaktionsgeschwindigkeit (zeitliche Abnahme der Konzentration eines Ausgangsstoffes A) hängt oft vom *Produkt* einer Anzahl von Konzentrationen ab. Für einen solchen Fall gilt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k' c_A^a c_B^b \cdots c_N^n$$

Die *Reaktionsordnung* ist definiert als die Summe der Exponenten der Konzentrationsausdrücke in diesem Gesetz.

Für den Zerfall des Distickstoffpentoxids, $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, wurde die folgende Gesetzmäßigkeit gefunden:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]$$

In dieser Beziehung bedeuten die eckigen Klammern molare Konzentrationen. Nach unserer Definition handelt es sich hier um eine *Reaktion 1. Ordnung*. Der Zerfall des Stickstoffdioxids, $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$, gehorcht dem Gesetz:

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2]^2$$

Dies ist eine *Reaktion 2. Ordnung*. (Dieses Beispiel zeigt, daß Zerfallsreaktionen mit nur einem Ausgangsstoff nicht immer einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorchen müssen.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit der folgenden Quaternierung (in benzolischer Lösung)



gehört der Gleichung:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = k_2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]$$

Diese Reaktion ist 1. Ordnung in bezug auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 1. Ordnung in bezug auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ und, gemäß unserer Definition, insgesamt daher 2. Ordnung. Der Zerfall des Acetaldehyds in der Gasphase bei 720 K, $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$, gehorcht der Gleichung:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_{1,5} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Diese Reaktion ist von der *Ordnung 1,5*; die Reaktionsordnung braucht demnach keine ganze Zahl zu sein (*Reaktionen mit gebrochener Ordnung*).

Die Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation des Styrols wird nach der Anlaufperiode unabhängig von der Monomerkonzentration. Es gilt also:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_0 [\text{M}]^0 = k_0$$

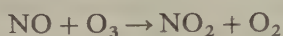
Gemäß unserer Definition ist diese Reaktion 0. Ordnung. Dasselbe gilt für die Photosynthese in grünen Pflanzen in Gegenwart von Chlorophyll als Katalysator. Die Bildungsgeschwindigkeit der Glucose ist unabhängig von der Konzentration an CO_2 und Wasser. Der Assimilationsvorgang ist sowohl in bezug auf die einzelnen Ausgangsstoffe als auch insgesamt 0. Ordnung. Ähnliches gilt für andere katalysierte Reaktionen.

Wir haben gesehen, daß die empirisch aus experimentellen Daten bestimmte Reaktionsordnung nicht notwendigerweise ganzzahlig sein muß. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß zwischen der Form der stöchiometrischen Gleichung und der Reaktionsordnung kein notwendiger Zusammenhang besteht. So haben die Zerfallsgleichungen für N_2O_5 und NO_2 dieselbe Form; dennoch ist die eine Reaktion 1. Ordnung und die andere 2. Ordnung.

Die Einheit der Geschwindigkeitskonstanten hängt von der Reaktionsordnung ab. Für Reaktionen 1. Ordnung ist $-(dc/dt) = k_1 c$; k_1 hat also die Einheit s^{-1} . Für Reaktionen 2. Ordnung gilt $-(dc/dt) = k_2 c^2$; k_2 hat also die Einheit $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. Allgemein ausgedrückt hat die Konstante k_n für eine Reaktion n -ter Ordnung die Dimension $(\text{Konzentration})^{1-n} (\text{Zeit})^{-1}$.

4. Reaktionsmolekularität

Weder die stöchiometrische Gleichung noch das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion können uns zuverlässige Aussagen über den tatsächlichen Chemismus dieser Reaktion machen. So will die Gleichung für die Hydrierung des Stickstoffs, $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, nicht behaupten, daß eine Stickstoffmolekel mit drei Wasserstoffmolekeln zusammenstoßen muß, um in einem einzigen Reaktionsschritt zwei Ammoniakmolekeln zu liefern. Der eigentliche Vorgang, der zudem eines Katalysators bedarf, ist sehr viel komplizierter und verläuft über mehrere Hydrierungsstufen mehr oder weniger rasch durchlaufen werden, sind häufig. Reaktionen mit einfachem Mechanismus, insbesondere solche, die in einem Schritt vom Ausgangsstoff zum Produkt führen, bilden eher die Ausnahme. Jeden der Einzelschritte in einer komplexen Reaktion nennt man eine *Elementarreaktion*. Wenn eine solche Elementarreaktion im spontanen Zerfall einer Molekel (z.B. einer hochangeregten Molekel bei strahlenchemischen Vorgängen) besteht, dann nennt man sie *unimolekular*. Ist für das Zustandekommen der Elementarreaktion ein Zusammenstoß zweier Molekeln notwendig, dann nennen wir die Reaktion *bimolekular*. Analoges gilt für die – überaus seltenen – Reaktionen höherer Molekularität. Wir sehen also, daß der Begriff der *Reaktionsmolekularität* sinnvoll nur auf die Teilvorgänge (*Elementarreaktionen*) einer komplexen Reaktion, und auf die Reaktion selbst nur dann angewandt werden kann, wenn sie wirklich nur aus einem Vorgang besteht. Die Bestimmung von Reaktionsmechanismen und -molekularitäten bedarf eingehender Untersuchungen; Reaktionsordnungen lassen sich wesentlich leichter bestimmen. Sehr sorgfältig untersucht wurde die folgende Reaktion:



Dies ist eine echte bimolekulare Reaktion; bei jeder Elementarreaktion müssen eine NO- und eine O₃-Molekel mit hinreichender kinetischer Energie zusammenstoßen.

Wir werden später sehen, daß eine Molekel oder mehrere an einer Reaktion beteiligte Molekeln in einen Zustand höherer Energie übergehen müssen, bevor die eigentliche chemische Reaktion stattfinden kann. Eine einzelne Molekel in einem höheren Energiezustand nennt man *aktiviert*; bei bimolekularen Reaktionen treten zwei Molekeln mit hinreichender kinetischer Energie zu einem *aktivierten Komplex* zusammen. Diesen Vorgang zeigt schematisch Abb. 9.2. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte befinden sich in einem Energieminimum, also in einem stabilen Zustand. Bei jeder Elementarreaktion müssen die reagierenden Molekeln über den Wall der Aktivierungsenergie hinwegkommen, dessen Maximum durch die Energie des labilen aktivierten Komplexes gekennzeichnet ist. Das kurze parabolische Kurvenstück symbolisiert die (nicht meßbare) Potentialkurve des aktivierten Komplexes; sie erreicht ihr Minimum im Energiemaximum der reagierenden Stoffe.

Die Molekularität einer Reaktion kann noch schärfer definiert werden als die Zahl der Molekeln (Atome, Ionen) von Ausgangsstoffen, die zu einem aktivierten Komplex zusammentreten. Hiernach muß die Molekularität einer Reaktion ganzzahlig sein (1, 2 oder ganz selten 3).

Experimentelle Untersuchungen zeigten, daß die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen NO und O₃ der folgenden Beziehung gehorcht:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Dies ist eine Reaktion 2. Ordnung. Alle bimolekularen Reaktionen sind 2. Ordnung. Die Umkehrung dieses Satzes ist falsch; es gibt zahlreiche Reaktionen 2. Ordnung, die nicht bimolekular verlaufen.

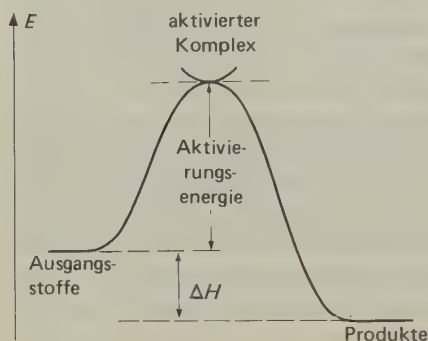


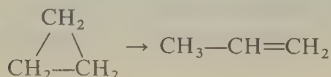
Abb. 9.2 Energiebarriere, die Molekeln bei einer chemischen Reaktion überwinden müssen.

Bei unimolekularen Reaktionen gemäß unserer strengen Definition besteht der »aktivierte Komplex« aus einer einzigen, hochangeregten Molekel, die spontan zerfällt. Ein gutes Beispiel für eine physikalische, »unimolekulare Reaktion« ist der radioaktive Zerfall, z. B. $\text{Ra} \rightarrow \text{Rn} + \alpha$. An jedem Zerfall ist nur ein einziger Atomkern beteiligt; für die Zerfallsgeschwindigkeit gilt die folgende Beziehung:

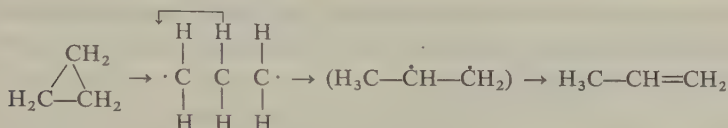
$$-\frac{dN}{dt} = k_1 N$$

Hierin bedeutet N die Zahl der zu einem beliebigen Zeitpunkt vorhandenen Radiumatome. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist also stets proportional der im Beobachtungszeitpunkt noch nicht zerfallenen Atome.

Unimolekulare chemische Reaktionen sind entweder Isomerisierungen oder Dissoziationen. Die Isomerisierung des Cyclopropans zu Propen ist eines der bestuntersuchten Beispiele für eine unimolekulare Reaktion:

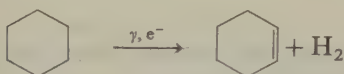


Selbst bei einer scheinbar so einfachen Reaktion bestehen begründete Zweifel an der Annahme, man gelange in einer Elementarreaktion vom Cyclopropan zum Propen. Ringöffnung, Wanderung eines Wasserstoffatoms und Konformationsänderung der Molekel sind Vorgänge, die man sich eher hintereinander als zusammen ablaufend denken kann. Nach Stoßanregung des Cyclopropan bildet sich ein Trimethylen-diradikal. Durch die β -ständigen Radikalstellen sind die H-Atome der mittleren Methylengruppe stark aufgelockert; eines davon wandert ans eine oder andere Ende der Kette. Gleichzeitig bildet sich eine π -Bindung. Der Gesamtvorgang mag also folgendermaßen formuliert werden:



Die höchste Aktivierungsenergie braucht zweifellos der erste Schritt der Ringöffnung; dieser ist daher auch geschwindigkeitsbestimmend.

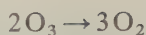
Zahlreiche Beispiele für unimolekulare Reaktionen liefert auch die Strahlenchemie. So entsteht z. B. bei der Bestrahlung von Cyclohexan mit γ - oder Elektronenstrahlung in guter Ausbeute Cyclohexen:



Hier haben die Reaktionsprodukte eine höhere freie Energie als die Ausgangsstoffe. Die Reaktion wird nur dadurch ermöglicht, daß die absorbierten Strahlungsquanten für einen (lokalen) Überschuß an freier Energie sorgen.

5. Reaktionsmechanismen

Unter *Reaktionsmechanismus* verstehen wir die Folge von Elementarreaktionen, die zu der chemischen Veränderung führt, deren Kinetik untersucht werden soll. In einer noch schärferen Definition bezeichnet »Reaktionsmechanismus« die Art und Weise, wie sich bei einer Elementarreaktion die chemischen Bindungen (oder Kerne und Elektronen) umlagern oder verändern, um den aktivierten Komplex zu bilden. Für die gegenwärtige Betrachtung wollen wir den Mechanismus einer Reaktion als geklärt ansehen, wenn wir eine Folge von Elementarreaktionen gefunden haben, die das beobachtete kinetische Verhalten erklärt. Jede dieser Elementarreaktionen hat natürlich auch noch ihren eigenen Mechanismus; die gegenwärtigen Theorien sind allerdings noch nicht ausgereift genug, um das physikalisch-chemische Geschehen im »Reaktionsknäuel« zu deuten. Als Beispiel wollen wir die folgende Gasreaktion betrachten:



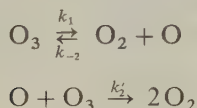
Wäre dies eine bimolekulare Elementarreaktion, dann würde sie dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz gehorchen:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_3]^2$$

Eine solche Beziehung ist zwar eine notwendige, nicht aber eine hinreichende Bedingung für eine bimolekulare Reaktion. Tatsächlich liefert uns das Experiment ein ganz anderes Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

Aus dieser Information können wir einen plausiblen Mechanismus herleiten:



Die reversible Dissoziation (obere Gleichung) verläuft vermutlich rasch und führt zu einer Gleichgewichtskonzentration an Sauerstoffatomen:

$$[\text{O}] = \frac{K[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$$

Hierin ist $K = k_1/k_{-2}$. Der langsamere zweite Schritt bestimmt dann die Gesamtgeschwindigkeit des Zerfalls von Ozon:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k'_2[\text{O}][\text{O}_3] = \frac{k'_2 K [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

Der hier vorgeschlagene Reaktionsmechanismus würde zu dem tatsächlich beobachteten Geschwindigkeitsgesetz führen. Dies beweist natürlich noch nicht, daß er auch zutrifft: Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist auch hier eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingung für die Richtigkeit der Theorie.

In der Tat ist es überaus schwierig, die verschiedenen Zwischenprodukte nachzuweisen und die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen zu messen. Wir müssen uns in der Kinetik oft mit hinreichend plausiblen Mechanismen zufriedengeben, deren »Beweis« auf Evidenz beruht. Wenn man einen Mechanismus gefunden hat, der zu dem beobachteten kinetischen Verhalten führen muß, dann kann man ihn auf verschiedene Weise einer Nachprüfung unterziehen. Man könnte z. B. versuchen, Zwischenprodukte und reaktive Spezies durch ihre Absorptionsspektren

nachzuweisen; hier haben Blitzlichtphotolyse und Pulsradiolyse Beträchtliches geleistet.* Aus den oszillographischen Abklingkurven lassen sich wiederum Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Teilreaktionen bestimmen. Ergibt sich aus der Kinetik der Teilreaktion die des Gesamtvorganges, dann hat man den empirisch aufgestellten Reaktionsmechanismus praktisch bewiesen.

6. Gleichungen für Reaktionen erster Ordnung

Für eine Reaktion 1. Ordnung $A \rightarrow B + C$ sei A in einer Ausgangskonzentration von $a \text{ mol dm}^{-3}$ vorhanden. Nach der Zeit t sollen sich $x \text{ mol dm}^{-3}$ A umgesetzt haben. Die Konzentration an A beträgt dann $a - x$; zu gleicher Zeit haben sich je $x \text{ mol dm}^{-3}$ der Stoffe B und C gebildet. Die Bildungsgeschwindigkeit von B und C beträgt daher dx/dt ; diese Bildungsgeschwindigkeit ist bei einer Reaktion 1. Ordnung proportional der jeweiligen Konzentration von A:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$$

[9.4]

Durch Integration erhalten wir:

$$-\ln(a - x) = k_1 t + C$$

Hierin ist C die Integrationskonstante. Die übliche Ausgangsbedingung ist nun, daß zur Zeit $t = 0$ auch $x = 0$ ist. Damit wird $C = -\ln a$, und die integrierte Gleichung erhält die folgende Form:

$$\ln \frac{a}{a - x} = k_1 t$$

[9.5a]

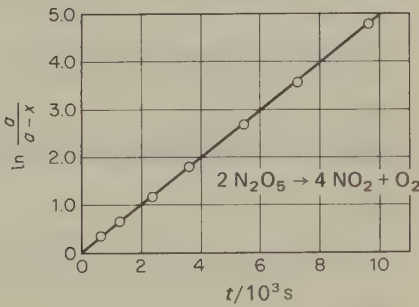


Abb. 9.3 Der thermische Zerfall des Distickstoffpentoxids (Reaktion 1. Ordnung), aufgetragen nach [9.5a].

* Der aktivierte Komplex selbst (9-35) ist natürlich *per definitionem* durch analytische Methoden nicht nachweisbar.

oder

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad [9.5b]$$

Wenn man die Zahlenwerte für $\ln \frac{a}{a-x}$ gegen t abträgt, erhält man eine Gerade, die durch den Ursprung geht (Abb. 9.3). Die Steigung der Geraden ist gleich dem Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten k_1 für diese Reaktion 1. Ordnung. Wenn man [9.4] in den Grenzen $x_1 \dots x_2$ und $t_1 \dots t_2$ integriert, erhält man:

$$\ln \frac{a-x_1}{a-x_2} = k_1(t_2 - t_1)$$

Diese Intervallformel kann für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus irgendeinem Paar von Konzentrationswerten verwendet werden.

7. Gleichungen für Reaktionen zweiter Ordnung

Wir betrachten eine Reaktion $A + B \rightarrow C + D$; die Ausgangskonzentrationen zur Zeit $t = 0$ seien $a \text{ mol dm}^{-3} A$ und $b \text{ mol dm}^{-3} B$. Nach der Zeit t haben sich je x Mole C und D gebildet; gleichzeitig sind je x Mole A und B verschwunden. Wenn die Reaktion 2. Ordnung ist, gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad [9.6]$$

und

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt$$

Der linke Ausdruck wird nach dem Zerlegen in Einzelbrüche* integriert:

$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{a-b} = k_2 t + C$$

Bei $t = 0$ ist $x = 0$; hieraus folgt $C = \ln \frac{a/b}{a-b}$. Die integrierte Form des Gesetzes

*Es sei

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)} = \frac{A(b-x) + B(a-x)}{(a-x)(b-x)}$$

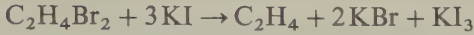
Damit ist:

$$\begin{aligned} (bA + aB) - (A + B)x &= 1 \\ bA + aB &= 1 \quad A = -1/(a-b) \\ A + B &= 0 \quad \rightarrow B = 1/(a-b) \end{aligned}$$

für Reaktionen 2. Ordnung ist daher:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t \quad [9.7]$$

Als Beispiel für eine Reaktion 2. Ordnung wollen wir die zwischen 1,2-Dibromethan und Kaliumiodid in 99%igem Methanol betrachten:



(Mehrstufenreaktion; auch hier besteht zwischen der Form der stöchiometrischen Gleichung und der Reaktionsordnung keine einfache Beziehung.)

Eine Anzahl abgeschmolzener Kölbchen mit der Reaktionsmischung wird bei der Reaktionstemperatur (59,7°C) gehalten. In Intervallen von 2 ··· 3 min wird jeweils ein Kölbchen entnommen und sofort in einen Überschuß an Thiosulfatlösung ausgegossen. Durch Zurücktitrieren erhält man die Menge des jeweils gebildeten Iods (KI₃). Für die Bildungsgeschwindigkeit des Iods gilt:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 [\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2] [\text{KI}] = k_2 (a-x)(b-3x)$$

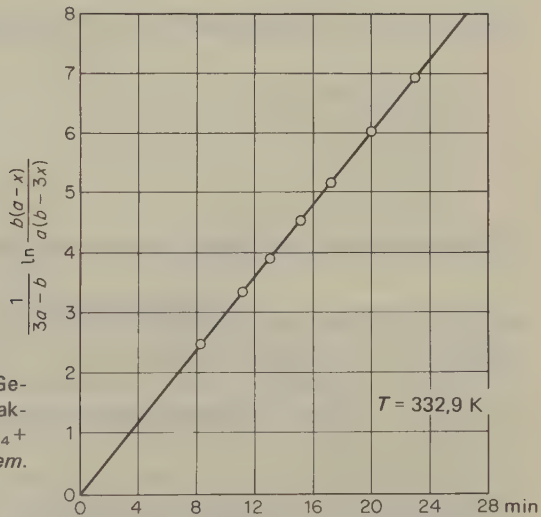


Abb. 9.4 Graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion 2. Ordnung: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 3\text{KI} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KBr} + \text{KI}_3$ [nach R. T. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 952].

Die integrierte Gleichung lautet:

$$\frac{1}{3a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-3x)} = k_2 t$$

(Hierbei ist zu beachten, daß wir alle Konzentrationen in val dm^{-3} ausdrücken und stets [9.7] verwenden.)

In Abb. 9.4 sind die Zahlenwerte des Ausdrucks links vom Gleichheitszeichen gegen die Zeit abgetragen. Die strenge Linearität zeigt, daß es sich hier um eine Reaktion 2. Ordnung handelt. Die Steigung der Geraden gibt uns den Zahlenwert für die Geschwindigkeitskonstante zu $k_2 = 0,299 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Eine besondere Form des Gesetzes [9.6] für Reaktionen 2. Ordnung erhalten wir, wenn beide Ausgangsstoffe in derselben Konzentration vorliegen: $a = b$. Diese Bedingung läßt sich meistens erfüllen; sie ist notwendigerweise erfüllt, wenn das System nur aus einem Ausgangsstoff besteht, der einer Reaktion 2. Ordnung unterliegt. Ein Beispiel hierfür ist der Zerfall gasförmigen Iodwasserstoffs, $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$, der dem folgenden Gesetz gehorcht:

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_2 [\text{HI}]^2$$

Für $a = b$ kann die integrierte Gl. [9.7] nicht angewandt werden, da sie hier die Form $k_2 t = 0/0$ annimmt und damit unbestimmt wird. Wir kehren also zur differentiellen Form zurück und erhalten $dx/dt = k_2 (a - x)^2$. Die Integration liefert:

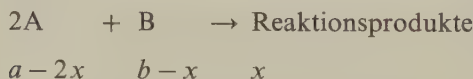
$$\frac{1}{(a - x)} = k_2 t + C$$

Für $t = 0$ ist $x = 0$ und daher $C = a^{-1}$. Damit erhalten wir:

$$\frac{x}{a(a - x)} = k_2 t \quad [9.8]$$

8. Gleichungen für Reaktionen dritter Ordnung

In Gasphase ablaufende Reaktionen 3. Ordnung sind sehr selten, und alle bisher beobachteten Reaktionen dieser Art sind vom Typus



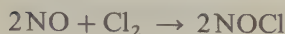
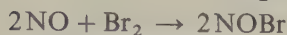
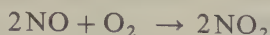
Die differentielle Form der Geschwindigkeitsgleichung ist also:

$$dx/dt = k_3 (a - 2x)^2 (b - x)$$

Bei $t = 0$ sei $x = 0$. Nach der Zerlegung der obigen Gleichung in Einzelbrüche liefert die Integration den folgenden Ausdruck:

$$\frac{1}{(2b - a)^2} \left[\frac{(2b - a)2x}{a(a - 2x)} + \ln \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right] = k_3 t$$

Diesem Geschwindigkeitsgesetz gehorchen die folgenden Gasreaktionen 3. Ordnung:

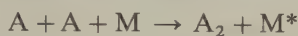


In jedem Falle ist

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_3 [\text{NO}]^2 [\text{X}_2]$$

Ein bei Radikalkettenreaktionen wichtiger Prozeß ist die Kombination von Atomen oder Radikalen zu molekularen Spezies (*Abbruchreaktion*).

Um diese Reaktion in der Gasphase zu ermöglichen, muß in der Regel die freiwerdende Dissoziationsenergie innerhalb sehr kurzer Zeit auf einen dritten Körper übertragen werden (vgl. 9-15):



Kombinationen dieser Art sind daher oft 3. Ordnung und gehorchen dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_3 [\text{A}]^2 [\text{M}]$$

9. Die Bestimmung der Reaktionsordnung

Weitaus die meisten Reaktionen sind niederer (1. oder 2.) Ordnung; hier lassen sich Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten leicht bestimmen. Man setzt dazu die experimentell bestimmten Werte in die verschiedenen integrierten Geschwindigkeitsgleichungen ein, bis man konstante Werte von k findet. Besonders nützlich sind die schon beschriebenen graphischen Methoden, die zu linearen Abhängigkeiten führen müssen.

Sehr nützlich bei der Bestimmung der Reaktionsordnung ist die Halbwertszeit τ . Hierunter versteht man die Zeit, in der die Konzentration eines Ausgangsstoffes A auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Wenn wir in [9.5] für Reaktionen 1. Ordnung $x = a/2$ und $t = \tau$ einsetzen, erhalten wir:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} \quad [9.9]$$

Die Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung ist also unabhängig von der Ausgangskonzentration der reagierenden Stoffe. Das Absinken der Konzentration des Ausgangsstoffes von $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ auf $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ würde also ebensoviel Zeit benötigen wie das von 10 mol dm^{-3} auf 5 mol dm^{-3} .

Setzt man in [9.8] für Reaktionen 2. Ordnung (für den Fall $a = b$) $x = a/2$ und $t = \tau$, dann erhält man für die Halbwertszeit einer Zerfallsreaktion nach der 2. Ordnung:

$$\tau = 1/k_2 a \quad [9.10]$$

Bei Reaktionen 2. Ordnung ist die Halbwertszeit also konzentrationsabhängig geworden, und zwar ist sie umgekehrt proportional der Ausgangskonzentration. So würde beim Zerfall des Iodwasserstoffs in die Elemente der Abfall des Partialdrucks von HI von $5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ auf $2,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ doppelt soviel Zeit benötigen wie der von 10^5 Pa auf $5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Abb. 9.5 zeigt den Konzentrationsabfall der Ausgangskomponente für eine Reaktion 1. und eine solche 2. Ordnung mit gleicher Halbwertszeit und gleicher Ausgangskonzentration. Die Reaktion 2. Ordnung ist von der Art $2A \rightarrow \text{Reaktionsprodukte}$.

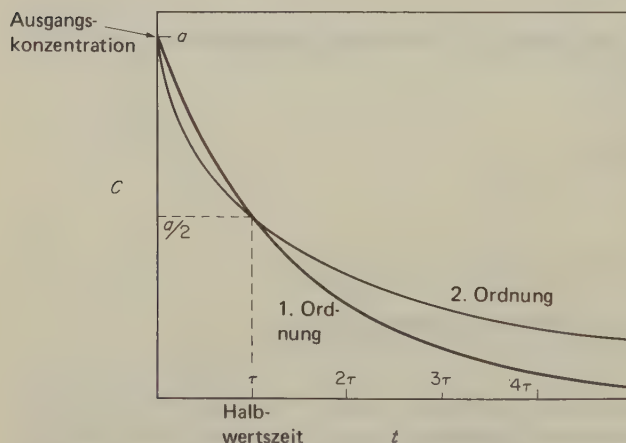


Abb. 9.5 Konzentrationsabfall einer Ausgangskomponente für eine Reaktion 1. und eine solche 2. Ordnung (bei gleicher Ausgangskonzentration und gleicher Halbwertszeit τ).

Bei komplizierteren Reaktionen, insbesondere solchen mit gebrochener Ordnung, müssen oft andere Methoden angewandt werden, um wenigstens eine erste Information über die Kinetik zu erhalten. Die *anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit* kann eine wertvolle Information liefern. Bei einer langsamen Reaktion kann der Zahlenwert von dx/dt für sehr kleine Umsätze mit hinreichender Genauigkeit gefunden werden. In diesem Fall können wir die Konzentrationen der Ausgangsstoffe innerhalb der Meßzeit als konstant ansehen. Wenn die Reaktion z. B. die Form $A + B + C \rightarrow \text{Reaktionsprodukte}$ hat und die Ausgangskonzentrationen a, b und $c \text{ mol dm}^{-3}$ betragen, dann können wir die Geschwindigkeitsgleichung in der folgenden Form schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{n_1} (b-x)^{n_2} (c-x)^{n_3}$$

Wenn x sehr klein ist, gilt für die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot a^{n_1} b^{n_2} c^{n_3}$$

Halten wir nun b und c konstant, dann können wir die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Konzentration a messen und hieraus einen Wert für n_1 bestimmen. Anschließend werden a und c konstant gehalten und b variiert; hierdurch erhält man einen Wert für n_2 . In analoger Weise erhält man durch Variation von c bei konstantem a und b einen Wert für n_3 .

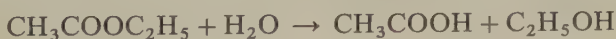
Diese Methode der Anfangsgeschwindigkeit ist besonders nützlich bei solchen Reaktionen, deren Mechanismus bei steigendem Umsatz immer komplizierter wird, z. B. durch den zunehmenden Einfluß von gekoppelten, parallelen oder rückläufigen Reaktionen. Ein Beispiel hierfür sind strahlenchemische Reaktionen, wo die Primärprodukte der Radiolyse ihrerseits einem radiolytischen Prozeß unterliegen (Bestimmung initialer G -Werte). Wenn also die durch Verwendung der ursprünglichen Reaktionsgeschwindigkeiten gefundene Reaktionsordnung von jener abweicht, die man durch die Anwendung der integrierten Geschwindigkeitsgleichung erhält, dann hat sich mit steigendem Umsatz der Mechanismus der Reaktion geändert, z. B. durch Reaktion der Produkte mit den Ausgangsstoffen.

Häufig kann die Reaktionsordnung für jeden Reaktionsteilnehmer in systematischer Weise durch die von W. OSTWALD entwickelte Isoliermethode gefunden werden. Man bereitet hierzu eine Reaktionsmischung, in der *ein* Ausgangsstoff A relativ zu den anderen nur in geringer Konzentration vorliegt. Beim Fortschreiten der Reaktion ist die relative Konzentrationsänderung von A sehr viel größer als die der anderen Ausgangsstoffe. In der Tat können die Konzentrationen der Ausgangsstoffe B, C usw. mindestens zu Beginn der Reaktion als konstant angesehen werden. Damit vereinfacht sich die Geschwindigkeitsgleichung und stellt immer noch eine gute Näherung dar:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{n_1} b^{n_2} c^{n_3} \dots = k'(a-x)^{n_1}$$

Vergleicht man die so erhaltenen Werte mit den durch Wahl verschiedener Werte von n_1 sich ergebenden integrierten Formen dieser Gleichung, dann läßt sich die Ordnung dieser Reaktion in bezug auf die Komponente A bestimmen. In analoger Weise kann die Reaktionsordnung für die Komponenten B, C usw. bestimmt werden.

Eine Situation wie die bei der Isoliermethode absichtlich herbeigeführte entsteht oft bei Reaktionen in Lösungen, wenn das Solvens einer der Reaktionsteilnehmer ist. Bei der sauren Hydrolyse des Ethylacetats



ist die Esterkonzentration sehr viel niedriger als die des Wassers, das als Solvens und als Hydrolysiemittel dient. Die Wasserkonzentration bleibt daher nahezu konstant und kann in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] = k'_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

Eine solche Reaktion nennt man manchmal auch eine *Reaktion pseudo-erster Ordnung*.

Die Konzentration eines Ausgangsstoffes A läßt sich endlich auch noch dadurch konstant halten, daß man die Reaktion in einer gesättigten Lösung von A in Gegenwart von A als Bodenkörper ablaufen läßt.

10. Umkehrbare Reaktionen

Bei vielen Reaktionen liegt das Gleichgewicht unter den gewählten Bedingungen der Temperatur und des Druckes so weit auf der Seite der Produkte, daß man für die meisten praktischen Zwecke so tun kann, als verliefen sie vollständig. Dies trifft für den schon beschriebenen Zerfall des N_2O_5 und für die Oxidation des Iodidions zu. In anderen Fällen sind nach dem Erreichen des Gleichgewichts noch meßbare Konzentrationen an Ausgangsstoffen vorhanden. Ein wohlbekanntes Beispiel hierfür ist die Esterhydrolyse (s. o.). In solchen Fällen nimmt die Geschwindigkeit der Rückreaktion mit fortschreitendem Umsatz, also mit zunehmender Konzentration an Produkten der Hinreaktion zu. Die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte nimmt daher ab, und wir müssen bei der Ableitung einer Geschwindigkeitsgleichung, die mit den gemessenen Werten übereinstimmt, die Rückreaktion mit in Betracht ziehen.

Wir wollen zunächst die in beiden Richtungen nach der 1. Ordnung ablaufende, umkehrbare Reaktion $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ betrachten. Die Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion sei k_1 , die für die Rückreaktion k_{-1} . Im Ausgangszustand zur Zeit $t = 0$ seien die Konzentrationen für A und B a und b mol dm^{-3} . Wenn wir ein reagierendes Volumen von 1 dm^3 betrachten und sich nach der Zeit t x Mole A in B verwandelt haben, dann beträgt zu diesem Zeitpunkt die Konzentration an A: $a - x$ und die an B: $b + x$. Die differentielle Form der Geschwindigkeitsgleichung lautet dann:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x)$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(m - x)$$

Hierin ist

$$m = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}$$

Durch Integration erhalten wir:

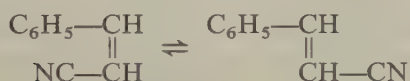
$$-\ln(m - x) = (k_1 + k_{-1})t + C$$

Mit $t = 0$ wird $x = 0$ und daher $C = -\ln m$. Für eine umkehrbare Reaktion erhalten wir damit die folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$\ln \frac{m}{m - x} = (k_1 + k_{-1})t \quad [9.11]$$

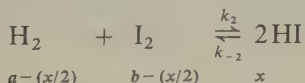
Nach dem Prinzip von GULDBERG und WAAGE gilt für die Gleichgewichtskonstante $K = k_1/k_{-1}$. Wir können also Gleichgewichtsmessungen zusammen mit kinetischen Daten zur Trennung der Konstanten für die Hin- und Rückreaktion in [9.11] verwenden.

Beispiele für solche reversible Reaktionen 1. Ordnung sind einige intramolekulare Umlagerungen und Isomerisierungen*. Die cis-trans-Isomerisierung des dampfförmigen Styrylcyanids



läßt sich an der Änderung des Brechungsindex der kondensierten Substanz verfolgen. Das Gleichgewichtsgemisch enthält bei 573 K etwa 80% des trans-Isomeren.

Die Kinetik umkehrbarer Reaktionen 2. Ordnung wurde zuerst von MAX BODENSTEIN in seiner klassischen Untersuchung des Iodwasserstoffgleichgewichts untersucht**. Zwischen 523 K und 733 K läßt sich die Reaktion $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ bequem messen; bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der Ausgangsstoffe. Die Konzentrationen zur Zeit t seien:



Dann gilt für die Bildungsgeschwindigkeit des Iodwasserstoffs:

*G. B. KISTIAKOWSKY et al., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 2208; 56 (1934) 638; 57 (1935) 269; 58 (1936) 2428.

**BODENSTEIN, *Z. physik. Chem.* 13 (1894) 56; 22 (1897) 1; 29 (1898) 295. Der Mechanismus dieser scheinbar einfachen Reaktion ist immer noch nicht völlig aufgeklärt; der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse wird auf S. 388f. diskutiert.

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 \left(a - \frac{x}{2} \right) \left(b - \frac{x}{2} \right) - k_{-2} x^2 \quad [9.12]$$

Wenn wir die Gleichgewichtskonstante $K = k_2/k_{-2}$ in [9.12] einführen und die Gleichung integrieren, dann erhalten wir:

$$k_2 = \frac{2}{mt} \left[\ln \left(\frac{\frac{a+b+m}{1-4K^{-1}} - x}{\frac{a+b-m}{1-4K^{-1}} - x} \right) + \ln \left(\frac{a+b-m}{a+b+m} \right) \right] (1-4K)^{-1}$$

Hierin ist

$$m = \sqrt{(a+b)^2 - 4ab(1-4K)^{-1}}$$

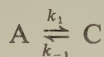
Tab. 9.1 zeigt Geschwindigkeitskonstanten, die mit dieser recht formidablen Beziehung für eine Anzahl von Temperaturen gewonnen wurden.

T/K	$\frac{k_2}{\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{k_{-2}}{\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	$K = k_2/k_{-2}$
300	$2,04 \cdot 10^{-22}$	$2,24 \cdot 10^{-25}$	912
400	$6,61 \cdot 10^{-15}$	$2,46 \cdot 10^{-17}$	371
500	$2,14 \cdot 10^{-10}$	$1,66 \cdot 10^{-12}$	129
600	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$2,75 \cdot 10^{-9}$	77,8
700	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-7}$	54,9

Tab. 9.1 Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$.

11. Das Prinzip des »Detailed Balancing«

Der Gleichgewichtszustand eines chemisch reagierenden Systems ist erreicht, wenn die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der der Rückreaktion geworden ist. Geschieht z. B. die gegenseitige Umwandlung von A und C

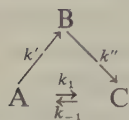


durch Reaktionen 1. Ordnung, dann gilt für den Gleichgewichtszustand:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = 0 = -k_1[\text{A}] + k_{-1}[\text{C}]$$

Wir wollen zunächst annehmen, daß es von A nach C noch einen alternativen

Reaktionsweg (Mechanismus) über die Zwischenverbindung B gibt:



Ist es nun möglich, ein Gleichgewicht zwischen A und C aufrechtzuerhalten unter der Bedingung, daß der Weg von A nach C auch über B führen, daß sich C jedoch nur direkt in A zurückverwandeln kann? Sicherlich können wir eine konstante Konzentration von A durch solch einen zyklischen Prozeß aufrechterhalten:

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = -k'[A] + k_{-1}[C]$$

Nichtsdestoweniger ist ein solches zyklisches »Ausbalancieren« der Reaktionsgeschwindigkeiten durch ein allgemeines Prinzip aus der statistischen Mechanik streng verboten. Man nennt es das Prinzip des »detailed balancing«: Unter Gleichgewichtsbedingungen müssen ein beliebiger molekularer Prozeß und seine Umkehrung im Mittel mit derselben Geschwindigkeit ablaufen.

Das Prinzip des »detailed balancing« ist für makroskopische Systeme eine Konsequenz des Prinzips der *mikroskopischen Reversibilität**, das für einzelne molekulare Vorgänge gültig ist.

Um dieses Prinzip zu prüfen, betrachten wir einen ganz allgemeinen Stoßvorgang zwischen zwei Molekeln. Die Bewegungszustände dieser Molekeln sind durch die Koordinaten und die Impulse all ihrer Atome definiert. In einem bestimmten Augenblick sollen nun die Vektoren all dieser Impulse umgekehrt werden; hierdurch erzielen wir genau die Umkehrung des zunächst betrachteten Stoßvorgangs. Im Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit für die Existenz irgendeiner bestimmten Anordnung von Molekeln lediglich eine Funktion des Energieinhalts dieser Molekelanordnung; diese Energie wird aber durch eine einfache Umkehr der Bewegungsrichtungen nicht geändert. Die Wahrscheinlichkeit für die inverse Kollision ist also gleich groß wie die des ursprünglich betrachteten Stoßes. Dies ist nichts anderes als das Prinzip der mikroskopischen (besser »molekularen«) Reversibilität. Wenn wir dieses Argument auf all die möglichen Stöße in einem reagierenden System und deren inverse Vorgänge übertragen, erhalten wir das allgemeine Prinzip des »detailed balancing«.

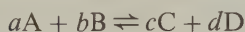
Für das Iodwasserstoffgleichgewicht $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ konnte gezeigt werden, daß bei 663 K etwa 10% der Hinreaktion als Reaktionskette ablaufen (S. 410f.). Das Prinzip des »detailed balancing« fordert nun, daß im Gleichgewicht auch die Rückreaktion zu 10% nach diesem Kettenmechanismus in der umgekehrten Lesart ablaufen muß. Dieses Prinzip gilt für Reaktionen im Gleichgewichtszustand

* R. C. TOLMAN, *Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, Oxford 1938. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität kann aus den quantenmechanischen Ausdrücken für Übergangswahrscheinlichkeiten hergeleitet werden.

streng. Bei der Anwendung auf Reaktionen, die sich nicht im Gleichgewichtszustand befinden, muß man vorsichtig sein*. Ob es wahrscheinlich oder möglich ist, daß Änderungen im Reaktionsmechanismus nicht auftreten, wenn die Reaktionsbedingungen im System von denen der Gleichgewichtsmischung abweichen, läßt sich erst nach einer gründlichen Analyse des jeweiligen Falles entscheiden. Unter solchen Verhältnissen kann uns das Prinzip des »detailed balancing« Hinweise auf jene Reaktionen geben, bei denen nicht nur der Mechanismus der Hinreaktion, sondern auch der der Rückreaktion geklärt werden muß.

12. Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten

Wenn wir eine Reaktion der Form



bei konstanter Temperatur betrachten, dann können wir – unter Vernachlässigung irgendwelcher Effekte wegen nichtidealen Verhaltens – stets einen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante einer solchen Reaktion schreiben:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{oder} \quad \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} K_c = 1 \quad [9.13]$$

Hierin bedeuten $[A]$, $[B]$, $[C]$ und $[D]$ die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Im Gleichgewicht muß die Geschwindigkeit der Hin- und die der Rückreaktion gleich groß sein: $\vec{v} = \overleftarrow{v}$. Diese Reaktionsgeschwindigkeiten stellen irgendwelche Funktionen der Konzentration dar; es ist also:

$$\frac{\vec{v}([A], [B], [C], [D])}{\overleftarrow{v}([A], [B], [C], [D])} = 1 \quad [9.14]$$

*

Wenn [9.13] und [9.14] gelten sollen, dann ist hierfür eine hinreichende Bedingung**:

$$\frac{\vec{v}([A], [B], [C], [D])}{\overleftarrow{v}([A], [B], [C], [D])} = \left[\frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \cdot K_c \right]^s \quad [9.15]$$

Hierin ist s eine Konstante.

In vielen Fällen wird es sich zeigen, daß $s = 1$ ist oder den Wert einer anderen, kleinen ganzen Zahl annimmt, so daß man eine einfache Beziehung zwischen den

* R. M. KRUPKA, H. KAPLAN, K. J. LAIDLER, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 2755.

** [9.14] ist keine notwendige Bedingung; es können sich auch kompliziertere Lösungen ergeben. Siehe hierzu A. HOLLINGSWORTH, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 921.

Reaktionsgeschwindigkeiten und dem Gleichgewichtsdruck herstellen kann. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind oft proportional den Produkten aus Konzentrationen in der 1., 2. ... n . Potenz. [9.15] erhält dann die folgende Form (die Pfeile symbolisieren die Reaktionsrichtung):

$$\frac{\vec{k}[A]^{n_1}[B]^{n_2}[C]^{n_3}[D]^{n_4}}{\overleftarrow{k}[A]^{n'_1}[B]^{n'_2}[C]^{n'_3}[D]^{n'_4}} = \left[\frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} K_c \right]^s \quad [9.16]$$

Es ist also

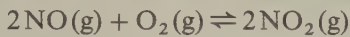
$$n_1 - n'_1 = a \cdot s$$

$$n_2 - n'_2 = b \cdot s \quad \text{usw.}$$

und

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_c^s \quad [9.17]$$

Diese Beziehungen wurden oft für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion (\overleftarrow{k}) aus Werten für \vec{k} und K_c verwendet. So ist für die Reaktion



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Für die Geschwindigkeit der Rückreaktion wurde gefunden*:

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \overleftarrow{k}[\text{NO}_2]^2$$

Aus [9.16] erhalten wir daher:

$$\left[\frac{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} \cdot K_c \right]^s = \frac{\vec{k}[\text{NO}]^{n_1}[\text{O}_2]^{n_2}[\text{NO}_2]^{n_3}}{\overleftarrow{k}[\text{NO}_2]^2} \quad [9.18]$$

Es war:

$$n_1 - n'_1 = a \cdot s$$

$$n_2 - n'_2 = b \cdot s$$

$$n_3 - n'_3 = c \cdot s$$

* »Reaktionsgeschwindigkeit« bedeutet hier nicht notwendigerweise das v/V in einem volumenkonstanten System (s. 9-1).

Für diesen Fall ist also:

$$2s = n_1$$

$$s = n_2$$

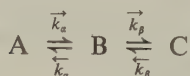
$$0 = n_3, n'_1 \text{ und } n'_2$$

$$2s = n'_3 = 2$$

Hieraus erhalten wir $s = 1$, $n_1 = 2$ und $n_2 = 1$; für die Geschwindigkeit der Hinreaktion im Gleichgewichtszustand ($K = \vec{k}/\overleftarrow{k}$) muß also gelten:

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Diese Forderungen ließen sich durch das Experiment bestätigen. Allerdings müssen wir uns hier noch einmal daran erinnern, daß diese Beziehung für Reaktionsgeschwindigkeiten im Gleichgewichtszustand abgeleitet wurden; bei ihrer Anwendung auf Reaktionen, die noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht haben, ist einige Vorsicht am Platze. Wenn wir z. B. die Reaktionsfolge*



betrachten, dann gilt für den Gleichgewichtszustand:

$$\frac{[\text{C}]}{[\text{A}]} = \frac{\vec{k}_\alpha \vec{k}_\beta}{\overleftarrow{k}_\alpha \overleftarrow{k}_\beta} = K$$

Für die Abnahme von A zu Beginn der Reaktion (initiale Reaktionsgeschwindigkeit) erhalten wir die folgende einfache Beziehung:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = \vec{k}_\alpha [\text{A}]$$

In ähnlicher Weise erhielte man für die Umsatzgeschwindigkeit von C den Ausdruck $\overleftarrow{k}_\beta [\text{C}]$. Es ist offensichtlich irrig, mit [9.17] und \vec{k}_α herzuleiten, daß $\vec{k}_\beta = K/\vec{k}_\alpha$ sei.

Es läßt sich zeigen, daß im Gleichgewicht die folgenden Bedingungen gelten müssen:

$$\vec{v} = \frac{\vec{k}_\alpha \vec{k}_\beta}{\vec{k}_\alpha + \overleftarrow{k}_\beta} [\text{A}]$$

und

* Dieses Beispiel wird von K. J. LAIDLER in dem Buch *Chemical Kinetics*, McGraw Hill, New York 1963 diskutiert.

$$\overleftarrow{v} = \frac{\overleftarrow{k}_\alpha \overleftarrow{k}_\beta}{\overleftarrow{k}_\alpha + \overleftarrow{k}_\beta} [C]$$

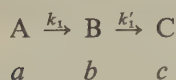
Das Verhältnis dieser beiden zusammengesetzten Geschwindigkeitskonstanten ist $(\overleftarrow{k}_\alpha \overleftarrow{k}_\beta / \overleftarrow{k}_\alpha \overleftarrow{k}_\beta) = K$; diese Beziehung wird für den Gleichgewichtszustand gefordert.

13. Aufeinanderfolgende Reaktionen

Es kommt oft vor, daß das Produkt einer Reaktion selbst wiederum Ausgangsstoff für eine weitere Reaktion ist. Wenn an den Teilreaktionen eines chemischen Vorganges höchst reaktionsfähige Spezies, z. B., Radikale oder Ionen, teilnehmen, dann lassen sich die Zwischenprodukte nicht isolieren. Erst wenn die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichbar werden und die Lebenszeiten der Zwischenprodukte hinreichend lang sind, spricht man von aufeinanderfolgenden Reaktionen (*Konsekutivreaktionen*).

Zu jeder Einzelreaktion einer Reaktionsfolge gehört eine bestimmte Differentialgleichung. Für die Kinetik des Gesamtvorganges, ausgedrückt durch die Zerfallsgeschwindigkeit eines Ausgangsstoffes oder die Bildungsgeschwindigkeit eines stabilen Produkts, müssen die einzelnen Differentialgleichungen zusammengefaßt werden. Bisher konnte nur für die einfachsten Fälle unter den zahlreichen Möglichkeiten für Reaktionsfolgen analytische Lösungen der Differentialgleichungen erhalten werden. Mit modernen Computern lassen sich die kinetischen Gleichungen für derartige Reaktionsfolgen numerisch integrieren, wobei man die Versuchsparameter und die Zeiten einsetzt.

Theoretisch exakt behandeln läßt sich der einfachste Fall aufeinanderfolgender, nicht umkehrbarer Reaktionen 1. Ordnung. Das kinetische Schema entspricht hier genau der Kinetik eines radioaktiven Umwandlungsvorganges, bei dem das Zerfallsprodukt (und dessen Zerfallsprodukt usw.) ebenfalls radioaktiv ist. Der allgemeine Fall von n Schritten wurde schon gelöst*; hier wollen wir allerdings nur das Beispiel zweier aufeinanderfolgender Reaktionsschritte diskutieren:



Für die Zerfallsgeschwindigkeiten von A und B sowie für die Bildungsgeschwindigkeit von C gelten die folgenden Gleichungen:

$$-\frac{da}{dt} = k_1 a; \quad \frac{db}{dt} = k_1 a - k'_1 b; \quad \frac{dc}{dt} = k'_1 b$$

* H. DOSTAL, *Monatshefte* (Wien) 70 (1937) 324. Aufeinanderfolgende Reaktionen 2. Ordnung wurden von P. J. FLORY, behandelt, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1057, 1561 und 2255.

Die erste Gleichung kann direkt integriert werden; es ist $-\ln a = k_1 t + C$. Wenn zur Zeit $t = 0$ die Ausgangskonzentration an A gleich a_0 ist, dann wird $C = -\ln a_0$ und $a = a_0 \cdot e^{-k_1 t}$. Die Konzentration an A nimmt also wie bei jeder anderen Reaktion 1. Ordnung exponentiell mit der Zeit ab. Wir können nun den für a erhaltenen Wert in die zweite Gleichung einsetzen und erhalten (als Bildungsgeschwindigkeit für B):

$$\frac{db}{dt} = k_1 a_0 \cdot e^{-k_1 t} - k'_1 b$$

Dies ist eine lineare Differentialgleichung 1. Ordnung; ihre Lösung ist:

$$b = e^{-k'_1 t} \left[\frac{k_1 a_0 e^{(k'_1 - k_1)t}}{k'_1 - k_1} + C' \right]$$

Zur Zeit $t = 0$ ist auch $b = 0$; dann wird die Integrationskonstante

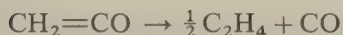
$$C' = - \frac{k_1 a_0}{k'_1 - k_1}$$

Bei der von uns angenommenen Reaktionsfolge ändert sich die Gesamtzahl der Molekeln nicht; für jede verschwundene Molekel A ist eine Molekel B entstanden, und jedes verschwundene B wird durch ein C ersetzt. Es ist also $a + b + c = a_0$; hieraus ergibt sich für die Konzentration an C zur Zeit t :

$$c = a_0 \left(1 - \frac{k'_1 e^{-k_1 t}}{k'_1 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k'_1 t}}{k'_1 - k_1} \right) \quad [9.19]$$

In Abb. 9.6 sind die Konzentrationen a , b und c als Funktionen der Zeit abgetragen; es wurde angenommen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von A doppelt so groß ist wie die von B ($k_1 = 2k'_1$). Mit fortschreitendem Zerfall von A baut sich allmählich eine Konzentration an B auf; diese geht jedoch wegen des Zerfalls von B über ein Maximum und erreicht asymptotisch wieder den Wert 0. Die Konzentration des Produktes C steigt allmählich auf ihren Endwert a_0 an; die Kurve hat einen Wendepunkt.

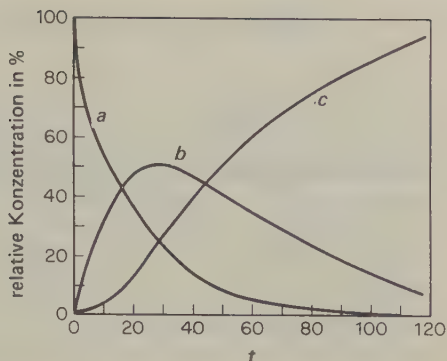
Eine Reaktionsfolge wurde beim thermischen Zerfall des Acetons beobachtet*.



Der Konzentrationsverlauf des Zwischenprodukts (Keten) verhält sich näherungsweise wie der Verlauf von b in Abb. 9.6; die Gesamtreaktion ist allerdings etwas komplizierter und läßt sich durch die oben angeführten Gleichungen nicht mehr genau beschreiben.

* C. A. WINKLER und C. N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. A* 149 (1935) 340.

Abb. 9.6 Zeitabhängigkeit der Konzentration von Ausgangsstoff (a), Zwischenprodukt (b) und Endprodukt (c) bei zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen 1. Ordnung ($k_1 = 2k'_1$).



Gute Beispiele für einfache Folgereaktionen liefert auch die Verseifung von Dinitrilen mit Alkali zu Dicarbonsäuren sowie die Verseifung der Ester mehrfunktioneller Alkohole oder Säuren. Im letzteren Fall ist zu beachten, daß die Verseifung je nach der Wahl der Versuchsbedingungen zu einem Gleichgewicht führen kann.

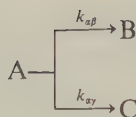
Bei der Behandlung von Reaktionsfolgen 1. Ordnung können wir oft das *Flaschenhalsprinzip* anwenden. Wenn eine der beiden Geschwindigkeitskonstanten wesentlich kleiner ist als die andere, dann bestimmt diese Teilreaktion die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Wenn, um in unserem Beispiel zu bleiben, $k_1 \ll k'_1$, dann reduziert sich [9.19] zu

$$c = a_0(1 - e^{-k_1 t})$$

Diese Gleichung ist identisch mit [9.5 b] für einfache Reaktionen 1. Ordnung: Das Zwischenprodukt wird so rasch verbraucht, daß es in der Kinetik nicht mehr in Erscheinung tritt. Umgekehrt kann natürlich auch $k_1 \gg k'_1$ sein; in diesem Falle erreicht die Konzentration an B ihren Maximalwert innerhalb sehr kurzer Zeit und man hat wiederum eine einfache Reaktion 1. Ordnung, diesmal für die Komponente B.

14. Parallelreaktionen

Gelegentlich kann eine bestimmte Verbindung auf mehr als eine Weise reagieren oder zerfallen. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht zu unterschiedlich sind, wird der Ausgangsstoff nach zwei verschiedenen Reaktionsweisen verbraucht und es entstehen verschiedene Produkte. Derartige Parallelreaktionen lassen sich kinetisch relativ einfach behandeln, wenn sie nach der gleichen Ordnung verlaufen. Das folgende Schema zeigt zwei Parallelreaktionen 1. Ordnung:



Für die Bildungsgeschwindigkeiten von B und C gilt:

$$\frac{db}{dt} = k_{\alpha\beta}(a_0 - b - c)$$

$$\frac{dc}{dt} = k_{\alpha\gamma}(a_0 - b - c)$$

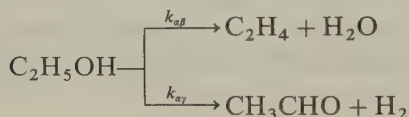
Hierin bedeuten b und c die Konzentrationen von B und C; a_0 ist die Ausgangskonzentration an A. Für die Zeit $t = 0$ sei $b = c = 0$; dann erhalten wir durch Integration der obigen Ausdrücke:

$$b = \frac{k_{\alpha\beta} a_0}{k_{\alpha\beta} + k_{\alpha\gamma}} (1 - e^{-(k_{\alpha\beta} + k_{\alpha\gamma})t})$$

$$c = \frac{k_{\alpha\gamma} a_0}{k_{\alpha\beta} + k_{\alpha\gamma}} (1 - e^{-(k_{\alpha\beta} + k_{\alpha\gamma})t})$$

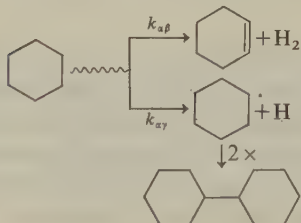
[9.20]

Bei solchen Parallelreaktionen bestimmt die höchste Reaktionsgeschwindigkeit den bevorzugten Reaktionsweg. Wenn also $k_{\alpha\beta} \gg k_{\alpha\gamma}$, liefert der Zerfall von A hauptsächlich B. Dies kann praktisch von großer Bedeutung sein, wenn es gelingt, Katalysatoren zu finden, die den einen oder den anderen Reaktionsweg begünstigen. So können Alkohole entweder zu Olefinen dehydratisiert oder zu Aldehyden dehydriert werden:



Kompliziertere Parallelreaktionen sind bei der Radiolyse organischer Verbindungen zu beobachten.

Die zwei wichtigsten Reaktionswege bei der Radiolyse des Cyclohexans ergeben sich aus dem folgenden Schema:

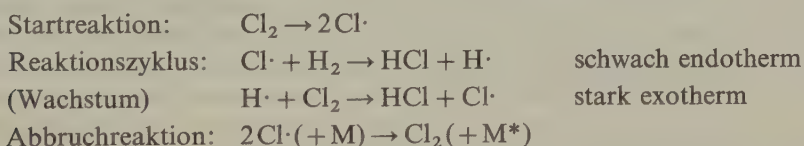


15. Kettenreaktionen mit niedermolekularen Produkten

Chemische Reaktionen lassen sich thermodynamisch einteilen in solche, bei denen die Produkte eine niedrigere, und in solche, bei denen die Produkte eine höhere freie Enthalpie besitzen als die Ausgangsstoffe. Erstere können spontan ablaufen, bei letzteren muß in das System zuerst ein »Enthalpievorrat« (z. B. thermische oder Strahlenenergie) hineingesteckt werden, damit die Reaktion ablaufen kann. Beispiele für die letztere Art von Reaktionen sind thermische Spaltungen, Elektrolysen und viele photo- und strahlenchemische Prozesse. Beispiele für spontan ablaufende Reaktionen sind Ionenreaktionen, Oxidationen im weitesten Sinne und Reaktionen, bei denen Mehrfachbindungen aufgerichtet oder Ringe gesprengt werden.

Reaktionen mit stark negativer freier Reaktionsenthalpie verlaufen häufig als Kettenreaktionen und nicht selten unter dramatischen Begleiterscheinungen (Explosionen, Flammen). Das entscheidende Merkmal einer Kettenreaktion ist das intermediäre Auftreten hochreaktiver Spezies (meist Radikale, seltener Ionen), die bei jedem Reaktionszyklus regeneriert werden und für die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei Kettenreaktionen verantwortlich sind. Freie Radikale treten bei der homolytischen Spaltung einer σ -Bindung auf; ihre Reaktionsfähigkeit ist in der Regel um so größer, je höher die ursprüngliche Bindungsenergie war (vgl. Tab. 2.7, S. 81). Die Palette der Reaktivitäten erstreckt sich von den hochreaktiven Wasserstoffatomen und sterisch ungehinderten C-Radikalen über die etwas weniger reaktiven Sauerstoff- und Stickstoffradikale bis hin zu den quasistabilen, sterisch stark gehinderten C- und N-Radikalen.

Jede Kettenreaktion verläuft zeitlich in drei Phasen: der *Startreaktion* (Initiierung), einer Serie von *Reaktionszyklen* (eigentliche Reaktionskette) und der *Abbruchreaktion*. Dies läßt sich an dem schon klassischen Beispiel der Chlorwasserstoffreaktion zeigen, die NERNST (1917) als Kettenreaktion erkannte.



Sowohl die photoinitierte Chlorknallgasreaktion als auch die Dunkelreaktion sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, Sauerstoff und Wandeffekte. Kinetische Untersuchungen an diesem System sind daher sehr schwierig.

Jede *Startreaktion* ist endoenergetisch (thermische, photo- oder strahlenchemische Initiierung) und liefert eine meist kleine Population an Radikalen. Diese kann sich durch Kettenverzweigung (s. u.) stark vermehren; bei isothermen, unverzweigten Kettenreaktionen (z. B. Polymerisationen) bleibt sie konstant. Die Geschwindigkeit der Startreaktion (»Initiierungsgeschwindigkeit«) ist meist klein.

Der *Reaktionszyklus* besteht immer aus einer Reaktion der reaktiven Spezies mit den Molekeln des Ausgangsstoffes (oder der Ausgangsstoffe); er besteht in der

Regel (nicht notwendigerweise) aus ebenso vielen Einzelreaktionen, wie Radikalarten vorhanden sind. Die Kette von Reaktionszyklen ist bei einem unbegrenzten Vorrat an Ausgangsstoffen theoretisch unendlich lang; in der Praxis wird die Reaktionskette meist durch Abbruchreaktionen und letzten Endes natürlich immer durch den Verbrauch des Ausgangsmaterials abgebrochen. Wegen der Teilnahme hochreaktiver Spezies ist die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb eines Reaktionszyklus sehr hoch. (Daß bei dem hier gewählten Beispiel eine schwach endotherme Reaktion im Zyklus auftritt, ist wegen der hohen thermischen Energie im System unerheblich.)

Die *Abbruchreaktion* sorgt für die Inaktivierung der reaktiven Spezies im System, sei es durch Kombination freier Radikale (in einem Dreierstoß oder an der Gefäßwand, Umkehrung der Startreaktion), sei es durch Umwandlung in nicht-reaktive Radikale (z. B. durch Reaktion mit Sauerstoff oder anderen Radikalfängern, die als Verunreinigung zugegen sein können). In einem System, das keine fremden Radikalfänger und einen genügenden Vorrat an Ausgangsstoffen enthält, ist aus kinetischen Gründen die Umkehrung der Startreaktion selten. Wenn nur noch wenig Ausgangsstoff vorhanden ist, steigt die Häufigkeit an Abbruchreaktionen rasch an: Die Kettenreaktion geht zu Ende. Enthält das System von vornherein Inhibitoren, dann tritt Reaktionsverzögerung oder völlige Inhibierung auf. Werden solche Inhibitoren durch die Reaktion selbst produziert (umkehrbarer Schritt im Reaktionszyklus, s. u.), kann es zu einem vorzeitigen Abbruch der Reaktion kommen.

Eine wichtige Größe bei Kettenreaktionen ist die *kinetische Kettenlänge*, oft einfach die *Kettenlänge* genannt. Hierunter versteht man die durch ein Primärradikal hervorgerufene mittlere Zahl an Reaktionszyklen, also den durch ein einzelnes Radikal erzielten mittleren molekularen Umsatz.

Die bei einer Kettenreaktion tatsächlich zu beobachtende Kettenlänge wird sehr stark durch *Ketteninhibierung* beeinflusst. Hierbei können wir zwischen Fremd- und Eigeninhibierung unterscheiden; im ersteren Falle enthält das System von vornherein Radikalfänger. Am wirksamsten sind quasistabile Radikale, also solche, die nicht mit sich selbst reagieren (Sauerstoff, sterisch gehinderte Radikale), und Stoffe, die sehr leicht in Radikale zerfallen (Bleitetraethyl im Ottomotor).

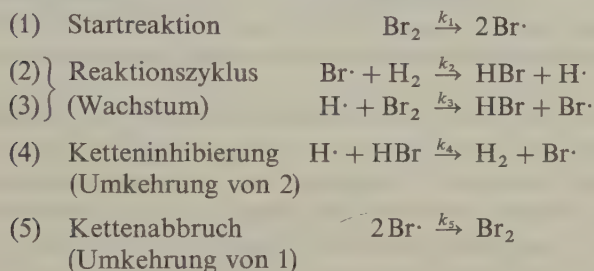
Ein außerordentlich wirksamer Inhibitor ist der in einem stabilen Triplettzustand vorliegende Sauerstoff; er kann mit nahezu jeder anderen Art von Radikalen reagieren. So genügen geringe Spuren an Sauerstoff, um die Chlorknallgasreaktion wesentlich zu verlangsamen oder Polymerisationsreaktionen zu inhibieren.

Unter *Eigeninhibierung* versteht man die Bildung von Radikalfängern im Verlaufe der Kettenreaktion, genauer: bei jedem Reaktionszyklus. Kinetisch formuliert, handelt es sich bei Eigeninhibierung um das Auftreten eines umkehrbaren Vorganges (eines Gleichgewichts) im Reaktionszyklus. Dies sei am Beispiel der ebenfalls schon klassischen Bromwasserstoffkette gezeigt.

BODENSTEIN und LIND (1906) fanden bei der Untersuchung der Reaktion $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ eine empirische Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit, bei der das Reaktionsprodukt noch einmal im Nenner des Geschwindigkeitsausdruckes auftauchte, also als Inhibitor fungierte:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{m + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

Die Größen k und m sind Konstanten. Zu Beginn der Reaktion ist noch $[\text{HBr}]/[\text{Br}_2] \ll m$, so daß hier die einfache Beziehung gilt: $d[\text{HBr}]/dt = \frac{k}{m}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$; die Reaktion ist zu ihrem Beginn also von der Ordnung $\frac{3}{2}$. Zunächst gab es keine Erklärung für dieses merkwürdige Geschwindigkeitsgesetz. Erst 13 Jahre später wurde das Problem unabhängig und nahezu gleichzeitig durch CHRISTIANSEN, HERZFELD und POLANYI gelöst. Diese Autoren schlugen eine Kette von Reaktionen mit den folgenden Gliedern vor:



(Die Indizes der Reaktionskonstanten bezeichnen hier ausnahmsweise nicht die Reaktionsordnung, sondern dienen nur der Unterscheidung.)

Offenbar ist die erste (2) der beiden Teilreaktionen des Zyklus umkehrbar; in (4) konkurriert der bereits gebildete Bromwasserstoff mit dem molekularen Brom (3) um den atomaren Wasserstoff. Die Ketteninhibierung ist proportional dem Verhältnis $[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]$.

Um aus diesem Kettenmechanismus das kinetische Gesetz abzuleiten, wird die Stationaritätsbedingung auf die reaktiven Atome angewandt; es müssen im stationären Zustand in der Zeiteinheit ebenso viele Wasserstoff- beziehungsweise Bromatome gebildet werden, wie durch die weitere Reaktion verschwinden:

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}\cdot]^2$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0 = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

Aus diesen beiden Gleichungen, die gleichzeitig erfüllt sein müssen, lassen sich für die Konzentration an Br- und H-Atomen im stationären Zustand die folgenden Beziehungen herleiten:

$$[\text{Br}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}; \quad [\text{H}\cdot] = k_2 \frac{(k_1/k_5)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs gilt:

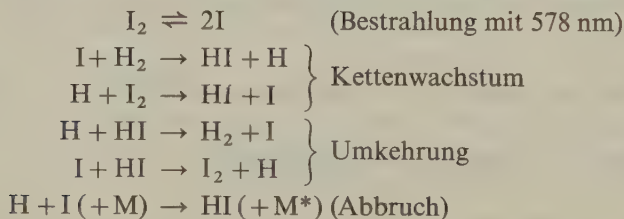
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

Wenn wir in diese Beziehung die Ausdrücke für $[\text{H}]$ und $[\text{Br}]$ einsetzen, finden wir:

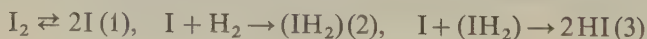
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2 \frac{k_3 k_2 k_4^{-1} k_1^{1/2} k_5^{-1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 k_4^{-1} + [\text{HBr}][\text{Br}_2]^{-1}}$$

Dies ist nichts anderes als der von Bodenstein und Lind empirisch gefundene Ausdruck; lediglich werden nun die Konstanten k und m als die zusammengesetzten Konstanten der einzelnen Reaktionsschritte der Kette interpretiert. Außerdem ist $k_1/k_5 = K$, der Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziationsreaktion des Broms, $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$.

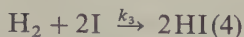
Noch viele Jahre nach den Pionieruntersuchungen Bodensteins am Iodwasserstoffgleichgewicht wurden die hierbei auftretenden Reaktionen $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ als molekulare Vorgänge angesehen. ROSENBAUM und HOGNESS beobachteten 1934 jedoch eine merkwürdige Anomalie. Sie gaben zu der Gleichgewichtsmischung aus Wasserstoff, Iod und Iodwasserstoff reinen Parawasserstoff und beobachteten hernach eine viel höhere Umwandlungsgeschwindigkeit $\text{para-H}_2 \rightarrow \text{ortho-H}_2$, als durch eine molekulare Reaktion hätte erklärt werden können. Sie vermuteten daher, daß in diesem Gleichgewicht atomares Iod auftritt, das wiederum die Umwandlung von Para- und Orthowasserstoff katalysieren würde. BENSON und SRINIVASAN beobachteten dann 1955, daß die Aktivierungsenergie sowohl der Hin- als auch der Rückreaktion beim Iodwasserstoffgleichgewicht mit steigender Temperatur beträchtlich zunahm. Diese Beobachtung ließ darauf schließen, daß die Iodwasserstoffreaktion bei höheren Temperaturen nach einem Mechanismus mit höherer Gesamtaktivierungsenergie verläuft; es wurde eine Reaktionskette wie bei der Bromwasserstoffreaktion vorgeschlagen:



J. H. SULLIVAN kam 1967 aufgrund seiner Beobachtungen zu dem Schluß, daß auch bei *dem* Teil der Iodwasserstoffreaktion, der nicht kettenartig abläuft, Iodatome als Zwischenprodukt auftreten:



Die Reaktionen (2) und (3) können zu einer Reaktion 3. Ordnung zusammengefaßt werden:

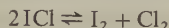


Die kinetische Auswertung ergibt für die Bildungsgeschwindigkeit des Iodwasserstoffs ($K = [\text{I}]^2/[\text{I}_2]$):

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2k_3[\text{H}_2][\text{I}]^2 = 2k_3K[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_{\text{exp}}[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Die experimentell bestimmte 2. Reaktionsordnung hat sich demnach als zusammengesetzt erwiesen.

Etwas fraglich war einige Zeit, ob es irgendwelche einfache 4-Zentren-Reaktionen gibt, die nach einem bimolekularen Mechanismus ablaufen. NOYES konnte neuerdings zeigen, daß bestimmte Interhalogenreaktionen in Lösung bimolekular ablaufen:



In Gasphase verläuft vermutlich die folgende Reaktion bimolekular:



16. Erzeugung von Radikalen, Radikalketten

Während der zwanziger Jahre wurden die Zerfallsreaktionen zahlreicher organischer Molekeln studiert; viele dieser Reaktionen schienen unimolekular zu sein mit einem starken LINDEMANN-Effekt (S. 478 ff.) bei niederen Drücken. Wir wissen heute, daß viele dieser Reaktionen nach komplizierten Kettenmechanismen ablaufen. Zu diesem Schluß kam man durch die Beobachtung kurzlebiger, organischer Radikale.

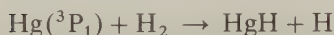
Die hohe Reaktivität organischer Radikale führte OSTWALD zu der Feststellung, zur eigentlichen Natur von Radikalen gehöre ihre Nichtisolierbarkeit (1896). Daß »stabile« Radikale in Gleichgewichten existieren können, wurde von GOMBERG (1900) postuliert; sein »Hexaphenylethan« stellte sich allerdings als die Verbindung



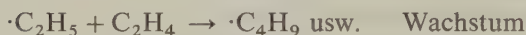
heraus*. Als Spezies mit mindestens einem ungepaarten Elektron konnten Radikale erst durch den Nachweis des magnetischen Moments ungepaarter Elektronen

* H. LANKAMP, W. T. NAUTA, C. MACLEAN, Tetrahedron Lett. **1968**, 249.

durch ESR-Spektroskopie eindeutig definiert werden. Die Rolle einfacher, hochreaktiver Radikale als Kettenträger bei chemischen Reaktionen wurde 1925 von H. S. TAYLOR am Beispiel von Wasserstoffatomen diskutiert. Wenn man eine Mischung aus Wasserstoff und Quecksilberdampf mit energiereichen Photonen ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) bestrahlt, dann wird ein Teil der Quecksilberatome auf einen höheren Anregungszustand gehoben. Diese Anregungsenergie können sie, vermutlich über intermediäre Hybridbildung, an Wasserstoff abgeben, wobei Wasserstoffatome entstehen:



Wenn man dieser bestrahlten Mischung Ethen zugibt, bilden sich sehr rasch Ethan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffe. TAYLOR schloß hieraus, daß die Wasserstoffatome mit Ethen unter Bildung von Ethylradikalen reagieren, die zum Ausgangspunkt von Kettenreaktionen werden:



F. PANETH und W. HOFEDITZ konnten 1929 zeigen, daß bei der thermischen Spaltung von Metallalkylen wie Quecksilberdimethyl und Bleitetramethyl hochreaktive Radiakale auftreten. Abb. 9.7 zeigt schematisch das PANETHSche Experiment.

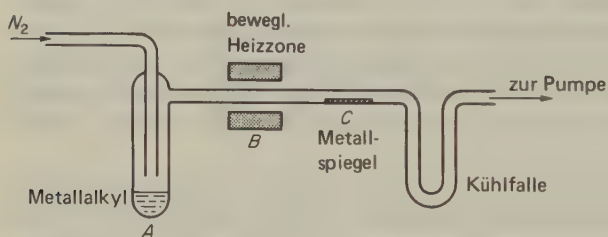
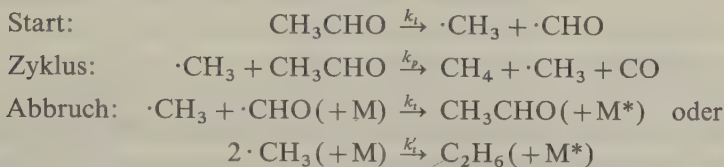


Abb. 9.7 Erzeugung von Alkylradikalen durch thermische Spaltung von Metallalkylen, Bestimmung der Lebensdauer von Radikalen (nach Paneth).

Ein Strom reinen Stickstoffs (270 Pa) wird mit Bleitetramethyldampf gesättigt und strömt anschließend durch eine geheizte Zone (B, etwa 450°C). Durch die Spaltung des Metallalkyls (und die relativ geringe mittlere Geschwindigkeit der Bleiatome) schlägt sich im geheizten Bereich ein Bleispiegel nieder. Anschließend wird die Ringheizung um $10 \cdots 30 \text{ cm}$ vorverlegt; zugleich wird der zuvor niedergeschlagene Spiegel auf etwa 100°C erwärmt. Die bei der Spaltung des Bleitetramethyls entstehenden Methylradikale werden vom Stickstoff mitgeführt und lösen den Bleispiegel allmählich wieder auf.

Die Bildung flüchtiger Metallalkyle aus Alkylradikalen und Metallspiegeln läßt

sich auch an anderen Beispielen zeigen. Wenn der Spiegel aus Zink besteht, läßt sich $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ nachweisen; besteht er aus Antimon, dann erhält man $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$. In den Jahren 1932 bis 1934 zeigten F. O. RICE et al., daß bei der Pyrolyse vieler organischer Verbindungen (Ethan, Aceton, Acetaldehyd usw.) hochreaktive Produkte entstehen, die PANETHsche Metallspiegel auflösen können. Hieraus wurde geschlossen, daß bei der thermischen Spaltung all dieser Verbindungen zunächst Radikale entstehen. Für den thermischen Zerfall von Acetaldehyd wurde z. B. folgende Kettenreaktion vorgeschlagen (RICE und HERZFELD, 1935):



Da der Kettenträger, das CH_3 -Radikal, bei jedem Reaktionszyklus regeneriert wird, kann ein einzelnes Methylradikal den Zerfall von vielen Acetaldehydmolekeln herbeiführen. Für den stationären Zustand muß gelten:

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_i[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_t[\text{CH}_3]^2$$

(Hier wurde für alle möglichen Abbruchreaktionen die gemeinsame Terminationskonstante k_t eingesetzt.) Für die Konzentration an Methylradikalen im stationären System gilt also:

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} = k' [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

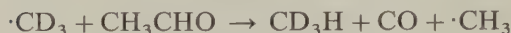
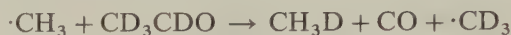
Für die Bildungsgeschwindigkeit des Methans gilt:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_p[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] = k_p \left(\frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Die vorhergesagte Reaktionsordnung von $\frac{3}{2}$ steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Die homolytische Spaltung einer Molekel in Radikale erfordert gewöhnlich eine sehr viel höhere Aktivierungsenergie als der Zerfall in molekulare Produkte (Disproportionierung, Komproportionierung). Dies beeinflußt die Gesamtaktivierungsenergie einer Kettenreaktion jedoch nur wenig, da der Initiierungsreaktion eine lange Kette von Wachstums-(Radikal-Molekel)-reaktionen mit niedriger Aktivierungsenergie folgt. Die Aktivierungsenergie der Abbruchreaktion (Radikalkombination) ist vernachlässigbar klein. – In gewissen Fällen halten sich die zwei hier diskutierten Mechanismen (molekularer Zerfall in die Produkte oder Radikalkettenreaktion) die Waage; je nach den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) mag dabei der eine oder andere Mechanismus überwiegen.

Die Pyrolyse des Acetaldehyds ließe sich auch durch eine Disproportionierung in die molekularen Endprodukte CH_4 und CO erklären. Um von zwei möglichen Mechanismen den richtigen herauszufinden, kann man oft die Isotopenmethode anwenden. In dem vorliegenden Fall erhitzen wir eine Mischung aus CH_3CHO und CD_3CDO . Wenn die Reaktion nur aus einer intramolekularen Disproportionierung besteht, muß sich ein Gemisch aus CH_4 , CD_4 und CO bilden. Trifft der vorgeschlagene Kettenmechanismus zu, dann muß die Reaktionsmischung CH_3D und CD_3H enthalten:



In der Tat konnten in der Reaktionsmischung die deuterierten Methane gefunden werden, so daß der radikalische Mechanismus als sehr wahrscheinlich angesehen werden muß.

17. Kettenverzweigung, Explosionen

Die Theorie der Kettenreaktionen liefert uns eine gute Erklärung für viele Phänomene, die bei Explosionen zu beobachten sind. Je nach der Natur des Reaktionszyklus spricht man von unverzweigten oder verzweigten Reaktionsketten. Bei *unverzweigten Kettenreaktionen* wird jede vorgegebene reaktive Spezies durch den Reaktionszyklus regeneriert; es kann sich ein stationärer Zustand einstellen, der durch konstante Konzentration dieser Spezies (meist Radikale) gekennzeichnet ist. Gute Beispiele hierfür liefern Polymerisationen.

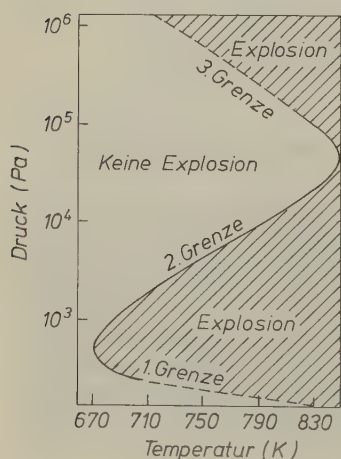


Abb. 9.8 Explosionsgrenzen einer stöchiometrischen Mischung $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ in einer mit KCl ausgekleideten Hohlkugel von 7,4 cm Durchmesser (nach B. Lewis und G. v. Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, New York 1953).

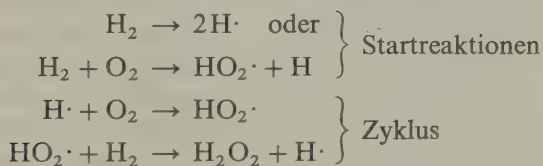
Bei Reaktionen mit *verzweigter Kette* vermehren sich bei jedem Reaktionszyklus die reaktiven Radikale; mit jedem neu hinzukommenden Radikal wird also eine neue Kette initiiert, die sich ihrerseits wieder verzweigt. Ununterbrochen verzweigte Kettenreaktionen ähneln daher einer Lawine; sie führen in der Regel zu heftigen Explosionen. Bei verzweigten Kettenreaktionen wirkt häufig der biradikalische Sauerstoff mit.

Bei verzweigten Kettenreaktionen mit *degeneriert verzweigter Kette* tritt in jedem Reaktionszyklus ein molekulares Zwischenprodukt auf, das mit einer gewissen Halbwertszeit in Radikale zerfällt. Dies verursacht eine Verlangsamung der gesamten Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Reaktion mit degeneriert verzweigter Kette liegt in ihrem Chemismus meist zwischen einer Reaktion mit unverzweigter und einer solchen mit ununterbrochen verzweigter Kette; durch Variation der Versuchsbedingungen läßt sich meist ein Übergang zur einen oder anderen Reaktionsart erzielen.

Zur Diskussion der verschiedenen Arten von Kettenreaktionen eignet sich besonders die Knallgasreaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Über die Kinetik dieser Reaktion bei verschiedenen Bedingungen des Drucks und der Temperatur gibt es Hunderte von Publikationen, und immer noch wird intensiv geforscht.

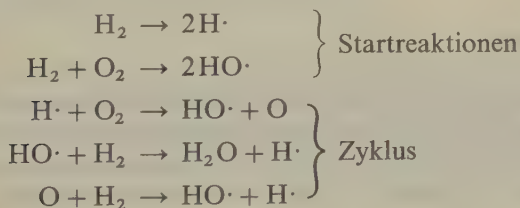
Abb. 9.8 zeigt die Explosionsgrenzen einer stöchiometrischen Mischung $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur.

In den nichtschraffierten Bereichen der Abbildung (unterhalb von 670 K bei jedem beliebigen Druck) findet eine stille Oxidation in Form einer unverzweigten Kettenreaktion statt, die im wesentlichen zur Bildung von Wasserstoffperoxid führt und sich folgendermaßen formulieren läßt:



Sowohl das $\text{HO}_2\cdot$ -Radikal als auch das H_2O_2 zerfallen bei höheren Temperaturen in Hydroxidradikale und Sauerstoffatome beziehungsweise nur in Hydroxidradikale. Wenn bei der Knallgasreaktion H_2O_2 als Zwischenprodukt auftritt, dann liegt eine degeneriert-verzweigte Kettenreaktion vor.

Bei höheren Temperaturen treten weder $\text{HO}_2\cdot$ noch H_2O_2 als Zwischenprodukte auf. Bei etwa 770 K und Drücken zwischen etwa 270 und 6700 Pa läßt sich die Reaktion folgendermaßen formulieren:

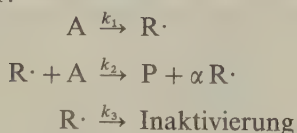


Besonders interessant ist die Diskussion der Explosionsgrenzen. Viele reaktionsfähige Gasgemische zeigen bei einer gegebenen Temperatur bestimmte Druckbereiche, in denen sie explosionsfähig sind, und andere Bereiche, in denen die Reaktion »still« abläuft. Beim Knallgas liegt diese Grenze bei einer Temperatur von 770 K bei etwa 200 Pa; dieser Wert hängt jedoch von der Größe des Reaktionsgefäßes ab. Der Explosionsbereich erstreckt sich nun bis zu einem Druck von etwa 6700 Pa. Bei weiterer Drucksteigerung wird, diesmal unabhängig von der Größe des Reaktionsgefäßes, eine zweite Grenze erreicht, bei der das Gemisch nicht mehr explosionsfähig ist. Dieser Bereich erstreckt sich (bei 770 K) bis zu einem Druck von etwa $3 \cdot 10^5$ Pa, wo eine dritte und letzte Grenze erreicht ist: Das Gemisch ist wieder explosionsfähig.

Um dieses eigentümliche, auch bei technischen Gasreaktionen sehr bedeutungsvolle Verhalten verstehen zu können, müssen wir uns noch eingehender mit den Gründen für explosive Reaktionen befassen. Explosionen treten auf, wenn die Reaktionswärme bei stark exothermen Reaktionen nicht schnell genug aus dem System entfernt wird (*Wärmestau*). Die ansteigende Temperatur bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, diese wiederum einen noch höheren Wärmestau und eine noch rascher ansteigende Temperatur. Es kommt zu einer extremen Drucksteigerung: Das System explodiert. Je höher die Dichte eines Systems ist, um so schwieriger wird die Wärmeabfuhr und um so wahrscheinlicher die thermische Explosion.

In Systemen mit niedriger Dichte ist eine extreme Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit nur bei verzweigten Kettenreaktionen zu erwarten, also bei Reaktionen, deren Geschwindigkeit auch unter isothermen Bedingungen exponentiell zunimmt. Nun sind Radikalkettenreaktionen empfindlich gegen Abbruchreaktionen (Dreierstöße, Wand). Wenn also der explosive Charakter einer Reaktion bei Drucksteigerung oder Verkleinerung des Reaktionsgefäßes verlorengeht, hat es sich höchstwahrscheinlich um eine verzweigte Kettenreaktion gehandelt. Der *erste Explosionsbereich* in Abb. 9.8 ist demnach so zu erklären, daß eine verzweigte Kettenreaktion abläuft. Der Bereich der stillen Oxidation bei *mittleren Drücken* erklärt sich durch das Überhandnehmen von Abbruchreaktionen durch Dreierstöße (S.412). Der zweite Explosionsbereich bei *hohen Drücken* ist auf Wärmestau zurückzuführen.

Im folgenden wollen wir betrachten, wie eine Kettenverzweigung die Kinetik der Gesamtreaktion beeinflussen kann; $R\cdot$ bedeutet hierin den reaktiven Kettenträger:



In diesem Schema sind P das Produkt und α die Zahl der Kettenträger, die aus jedem ursprünglichen Radikal $R\cdot$ bei der Kettenwachstumsreaktion gebildet werden (*Verzweigungsgrad*). Die Inaktivierung der Kettenträger kann auf zwei verschiedene Weisen geschehen. Entweder diffundieren sie zu den Gefäßwänden

und werden dort adsorbiert, oder sie erleiden in der Gasphase Kombinationsreaktionen in Dreierstößen. Wenn die hier dargestellte Reaktion einen stetigen Zustand erreichen soll, muß die folgende Beziehung gelten:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 0 = k_1[A]^n - k_2[R\cdot][A] + \alpha k_2[R\cdot][A] - k_3[R\cdot]$$

oder

$$[R\cdot] = \frac{k_1[A]^n}{k_2[A](1 - \alpha) + k_3}$$

Die Wahrscheinlichkeit der Radikalinaktivierung ist proportional k_3 ; sie kann als Summe aus zwei Termen geschrieben werden: k_g für die Inaktivierung in der Gasphase und k_w für die Inaktivierung an der Gefäßwand. Es ist dann:

$$[R\cdot] = \frac{k_1[A]^n}{k_2[A](1 - \alpha) + k_g + k_w} \quad [9.21]$$

Bei unverzweigten Kettenreaktionen ist $\alpha = 1$ oder $1 - \alpha = 0$; hier ist also die Radikalkonzentration proportional dem Verhältnis aus Bildungsgeschwindigkeit und Inaktivierungsgeschwindigkeit. Bei Kettenverzweigung ist $\alpha > 1$. Eine kritische Situation entsteht, wenn α so groß wird, daß $k_2[A](\alpha - 1) = k_g + k_w$ ist. In diesem Falle wird der Ausdruck im Zähler = 0 und die Radikalkonzentration unendlich groß. Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Radikalkonzentration ist, wird auch sie unendlich groß: Das System explodiert.

Die Geschwindigkeit der Radikalinaktivierung an den Gefäßwänden (k_w) ist diffusionsabhängig; bei niederen Drücken steigt die mittlere freie Weglänge, und die Radikale können rascher zur Wand diffundieren. Es existiert daher eine Druckgrenze, unterhalb welcher die Kettenträger durch Wanddesaktivierung ebenso rasch aus dem System verschwinden, wie sie gebildet werden; eine Explosion ist nicht mehr möglich. Diese untere Explosionsgrenze hängt von der Größe und vom Material des Reaktionsgefäßes ab; in einem größeren Reaktionsgefäß erreicht nur ein geringerer Bruchteil der Radikale die Gefäßwände: Die Wahrscheinlichkeit für eine Explosion nimmt zu. Das Gefäßmaterial spielt insofern eine Rolle, als Metalle, Quarz, Glas usw. eine unterschiedliche Fähigkeit zur Radikalinaktivierung besitzen.

18. Detonationen, Stoßwellen

Detonationen unterscheiden sich grundsätzlich von Explosionen; unter gewissen Bedingungen können diese in jene übergehen. Zur Erläuterung dieses Überganges denken wir uns ein langes Rohr, das mit einem explosionsfähigen Gasgemisch gefüllt ist. Wenn wir das Gemisch an einem Ende anzünden, pflanzt sich die Verbrennung mit einer Geschwindigkeit fort, die von der Natur des Gases und der

aktiven Teilchen sowie von Druck und Temperatur der Mischung abhängt. Bei der Verbrennung dehnt sich das System beträchtlich aus, der Flammenfront vorweg läuft also eine *Druckwelle*. Bei bestimmten Gasmischungen* ($\text{CO} + \text{O}_2$, $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, als Demonstrationsversuch $\text{CS}_2 + \text{NO}$) erreichen Flammenfront und Druckwelle rasch Überschallgeschwindigkeit. Die Druckwelle erhitzt dann die vorgelagerte, unverbrannte Gasmasse beträchtlich (*adiabatische Kompression*), so daß die Verbrennungsfront noch rascher voranschreiten kann. Die aufeinanderfolgenden Druckwellen werden immer schneller; sie eilen hintereinander her, bis sie sich weit vor der eigentlichen Explosionsfront einholen und an dieser Stelle einen ungeheuer *schnellen Druckanstieg* (»überadiabatische« Kompression) erzeugen. Die gleichzeitige enorme *Temperatursteigerung* führt zur Auslösung einer *Knallwelle* (mehrere km s^{-1}) und damit zu einer detonationsartigen Reaktion des Gasgemisches.

Detonationen pflanzen sich rund tausendmal schneller fort als Explosionen. Bei der adiabatischen Kompression von Luft von 1 bar auf 100 bar erhöht sich die Temperatur z. B. von 300 K auf 1893 K (Gesetz von Poisson: $T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}$; $\gamma = 1,40$). Die adiabatische Erwärmung in der Knallwelle kann mehrere tausend Grad betragen; zu einer Temperatur von 2263 K gehört z. B. eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 2150 m s^{-1} .

Ein praktisches Beispiel für die Verwandlung einer Explosion in eine Detonation sind *Schlagwetterexplosionen*. Die den Stollen durchlaufende Druckwelle richtet ihre größten Zerstörungen nicht am Entstehungsort, sondern erst in einiger Entfernung davon an, nämlich dann, wenn sich das System der Teildruckwellen zur eigentlichen Knallwelle »zusammengeschoben« oder »versteift« hat.

Stoßwellen lassen sich auch erzeugen, wenn man ein Gas von hohem Druck in ein solches von niedrigem Druck expandieren läßt. Läßt man z. B. Wasserstoff von 10^6 Pa Druck durch ein Berstventil in Xenon mit einem Druck von 1330 Pa expandieren, dann erzeugt die durchlaufende Stoßwelle im Xenon Temperaturen von etwa 10^4 K . Dies führt zur Ionisation des Gases und zur Emission von Licht. Mit Hilfe eines Stoßwellenrohres kann man Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen und sehr kurzen Zeiten untersuchen. Zur Analyse des zeitlichen Ablaufs der Reaktion kann man durch die Reaktionszone monochromatisches UV-Licht schicken und dessen Absorption in Abhängigkeit von der Zeit messen. Als Registriersystem verwendet man einen Oszillographen.

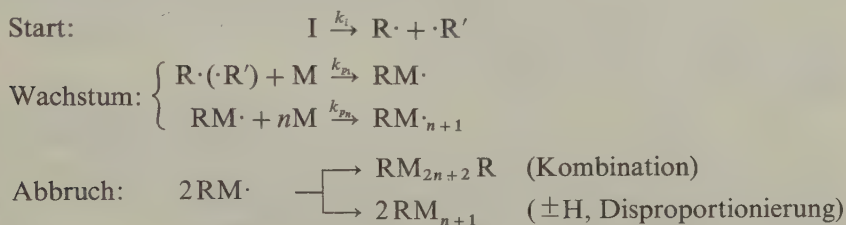
19. Kettenreaktionen mit makromolekularen Produkten: Polymerisationen

Polymerisationen sind unverzweigte** Kettenreaktionen, die sich von den bisher besprochenen Kettenreaktionen dadurch unterscheiden, daß ein *Zyklus nur aus einem Reaktionsschritt* besteht und daß die Produkte der Reaktionskette anein-

* Diese Überlegungen gelten grundsätzlich auch für Flüssigkeiten und Festkörper.

** Ausgenommen die »pop-corn«-Polymerisation, für die eine verzweigte Kettenreaktion angenommen wird.

ander hängen, also *makromolekular* sind. Die reaktiven Kettenträger bei Polymerisationen sind meist Radikale, seltener Ionen. Als Initiatoren können chemische Radikal- oder Ionenbildner, *UV*-Licht oder ionisierende Strahlung dienen. Ionisierende Strahlung kann sowohl radikalische als auch ionische, *UV*-Licht nur radikalische Prozesse auslösen. Bei Homopolymerisationen wird in der Regel immer dasselbe radikalische Ende reproduziert; bei binären, ternären usw. *Copolymerisationen* treten (mindestens) zwei, drei usw. verschiedene radikalische Endgruppen auf, die sich meist in ihrer Reaktivität unterscheiden. Die Reaktivität einer radikalischen Stelle ist praktisch unabhängig von der Molekelmasse des Polymeren; die möglicherweise abweichende Reaktivität des Primärradikals und allenfalls des ersten Anlagerungsproduktes $\text{RM}\cdot$ fällt bei langen Ketten praktisch nicht ins Gewicht. Die Vorgänge bei einer Polymerisation lassen sich folgendermaßen formulieren (I = Initiator, M = Monomeres):



Die Konstanten k_{p_1} und k_{p_n} werden zu einer gemeinsamen Propagationskonstante k_p zusammengefaßt; k_i und k_t sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Initiierungs- und Terminationsreaktion. Bei einer Radikalkettenpolymerisation in homogenem Medium kommt die Abbruchreaktion entweder durch Kombination oder durch Disproportionierung zweier Makroradikale zustande; im letzteren Falle entstehen zu gleichen Teilen gesättigte und ungesättigte Makromolekeln, die nur die halbe mittlere Molmasse im Vergleich zu den bei Abbruch durch Kombination entstehenden Makromolekeln besitzen. Für die Kinetik einer Polymerisationsreaktion in homogener Phase gelten die folgenden Differentialansätze:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{R}]}{dt} &= k_i[\text{I}] \\
 - \frac{d[\text{M}]}{dt} &= k_p[\text{R}\cdot][\text{M}] \\
 - \frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} &= 2k_t[\text{R}\cdot]^2
 \end{aligned}$$

Hiernach sind Wachstums- und Abbruchreaktion 2. Ordnung, die Startreaktion ist 1. Ordnung. Im stationären Zustand entstehen ebenso viele Radikale, wie durch die Abbruchreaktion verschwinden. Es ist also:

$$k_i[\text{I}] = 2k_t[\text{R}\cdot]^2$$

$$[R\cdot] = \sqrt{\frac{k_i[I]}{2k_t}}$$

Wenn wir diesen Wert für die Radikalkonzentration im stationären Zustand in den Ausdruck für die Konzentrationsabnahme an Monomeren im stationären Zustand einsetzen, dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M]}{dt} &= k_p \sqrt{\frac{k_i}{2k_t}} [I] \cdot [M] \\ &= \text{const } [I]^{\frac{1}{2}} [M] \end{aligned} \quad [9.22]$$

Radikalkettenpolymerisationen in homogener Phase sind also dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand und bei niedrigem Umsatz (Monomerkonzentration nahezu konstant) proportional der Wurzel aus der Initiatorkonzentration (oder der Wurzel aus der absorbierten Strahlungsenergie) ist: *Quadratwurzelgesetz*.

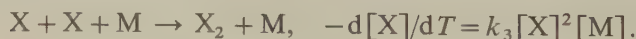
Bei Ionenkettenpolymerisationen benötigt der Wachstumsschritt nur eine minimale Aktivierungsenergie. Außerdem findet in der Regel keine Abbruchreaktion wie bei Radikalkettenpolymerisationen statt. Ionenkettenpolymerisationen verlaufen daher oft extrem rasch (auch bei tiefen Temperaturen) und zeigen meist eine lineare Abhängigkeit der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration.

20. Dreierstöße

Bei der Kombination von Atomen oder Radikalen zu Molekeln wird die Bindungsenergie frei und muß weggeführt werden. Dies kann durch eine dritte Molekel geschehen, die nicht an der Reaktion teilnimmt (Dreierstöße), oder durch Wandreaktionen. In flüssigen Systemen sind Dreierstöße sehr häufig, nicht jedoch in gasförmigen. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, daß Reaktionen wie



3. Ordnung sind. Die Wirksamkeit der an der eigentlichen chemischen Reaktion unbeteiligten Molekeln M (»dritter Körper«) hängt von deren Struktur ab; derartige Untersuchungen über die relative Wirksamkeit dritter Stoßpartner sind von großer Bedeutung im Zusammenhang mit dem Problem der Energieübertragung zwischen Molekeln. In einer Untersuchung zur Rekombination von Iod- und Bromatomen bestimmte RABINOWITSCH 1937 die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion

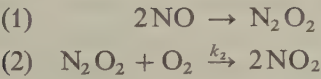


Er fand die folgenden relativen Werte für k_3 :

M =	He	Ar	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆
X = Br	0,76	1,3	2,2	2,5	3,2	3,6	5,4	–
X = I	1,8	3,8	4,0	6,6	10,5	12	18	100

Die Zahl der Dreierstöße in einem gasförmigen System läßt sich nur schwierig berechnen. Ein guter Schätzwert müßte sich jedoch aus der Überlegung ergeben, daß das Verhältnis der binären Stöße Z_{12} zu den Dreierstößen Z_{121} gleich dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge zum Molekeldurchmesser sein müßte: $Z_{12}/Z_{121} = \lambda/d$. Da d bei kleinen Molekeln in der Größenordnung von 10^{-10} m liegt und λ bei 1,013 bar Druck für die meisten Gase etwa 10^{-7} m beträgt, müßte dieses Verhältnis der Stoßzahlen etwa 1000 betragen; auf 1000 Zweierstöße kommt also rund ein Dreierstoß. RABINOWITSCH fand nun, daß der Quotient Z_{12}/Z_{121} bei den Rekombinationsreaktionen von Halogenatomen in direkter Beziehung zu den Geschwindigkeitskonstanten steht. Mindestens in diesem Fall scheint also die Wirksamkeit des dritten Körpers hauptsächlich von den Dreierstößen abzuhängen, an denen er beteiligt ist.

Wenn wir von diesen Rekombinationsreaktionen in Dreierstößen absehen, dann scheinen die einzigen bis heute bekanntgewordenen trimolekularen Gasreaktionen jene des Stickstoffoxids zu sein (S. 392f.). TRAUTZ zeigte jedoch, daß auch die Oxidation des NO möglicherweise aus zwei bimolekularen Reaktionsschritten besteht:



Die Dimerisierung des Stickstoffoxids führt zu einem Gleichgewicht; es ist also $K = [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2$. Wenn wir dies in (2) einsetzen, erhalten wir:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2] = k_2 K [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Die beobachtete Konstante 3. Ordnung wäre also $k_3 = k_2 K$. Bis heute läßt sich noch nicht sagen, welcher der vorgeschlagenen Mechanismen für die Oxidation des Stickstoffoxids der richtige ist.

21. Messung sehr schneller Reaktionen:

Chemische Relaxation, Blitzlicht- und Pulsradiolyse

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen hängt stark von der Natur und vom Zustand der reagierenden Spezies ab (Tab.9.2). *Extrem schnell* nennen wir eine Reaktion, wenn sie im μs -, ns- oder gar ps-Bereich abläuft (s. a. S. 459).

Art der Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	
	k_1/s^{-1}	$k_2/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Alkoholyse	10^{-5}	
saure Hydrolyse	10^{-4}	
molekulare Zerfallsreaktionen	$10^{-5} \dots 10^{-4}$	
Dissoziation neutraler Molekeln in Ionen	$10^4 \dots 10^7$	
molekulare Reaktionen		10^{-2}
alkalische Hydrolyse		10^{-1}
thermischer Zerfall (Gasphase)		10^{-1}
Ion-Molekel-Reaktionen (Lösung)		$10^{-2} \dots 10^0$
Radikal-Molekel-Reaktionen (Lösung)		bis 10^2
Radikalkombinationen		bis 10^9
Ionenreaktionen (Lösung)		$10^9 \dots 10^{11}$

Tab. 9.2 Bereich der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionstypen.

Die Messung der Geschwindigkeit extrem schneller Reaktionen ist eine noch junge Wissenschaft. Relaxationsmethoden wurden zuerst von MANFRED EIGEN etwa im Jahre 1950 eingeführt; auch viele der nachfolgenden methodischen Entwicklungen wurden an seinem Laboratorium im *MPI* für physikalische Chemie in Göttingen gemacht. Die Grundidee der Methode ist, ein im Gleichgewicht befindliches System einer schockartigen, also in kürzester Zeit erfolgenden Änderung irgendeiner physikalischen Größe zu unterwerfen, von der wiederum die Gleichgewichtskonstante K des Systems abhängt. Nach dieser schockartigen Änderung ist das System aus dem Gleichgewicht geraten und strebt nun danach, das neue Gleichgewicht zu erreichen, und zwar mit der für den jeweiligen Vorgang charakteristischen Geschwindigkeit. Dieser Vorgang kann z. B. durch eine spektroskopische Methode verfolgt werden; aus den Meßergebnissen läßt sich die Geschwindigkeitskonstante für die betreffende Reaktion berechnen. Die wichtigsten Parameter, von denen die Gleichgewichtskonstante abhängt und die sich für die Relaxationsmethode eignen, sind Temperatur, Druck und elektrische Feldstärke. Auch die Messung der durch Relaxationsvorgänge hervorgerufenen Ultraschallabsorption erweist sich als nützlich; hierbei wirkt auf das System eine Kompressionswelle hoher Frequenz und Amplitude.

Abb. 9.9 zeigt schematisch eine Apparatur für die Temperatursprungmethode. Das Probenvolumen beträgt etwa 1 ml, der T -Sprung wird durch die Entladung eines Kondensators durch die Reaktionsmischung erzeugt. Dabei wird auf das System in einer Zeit von $1 \mu\text{s}$ eine Energie von 50 J übertragen (entsprechend einer, allerdings sehr kurzzeitigen, Leistung von 50 MW).

Wenn die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts klein genug ist, dann folgt die Geschwindigkeit, mit der das neue Gleichgewicht angestrebt wird, stets dem Gesetz für Reaktionen 1. Ordnung, unabhängig von der tatsächlichen Kinetik der Hin- und Rückreaktion. Wenn also die ursprüngliche Gleichgewichtskonzentration c einer für die Mischung charakteristischen Komponente durch den Temperatursprung um den Betrag Δc_0 verschoben wurde, dann gilt für die nach der

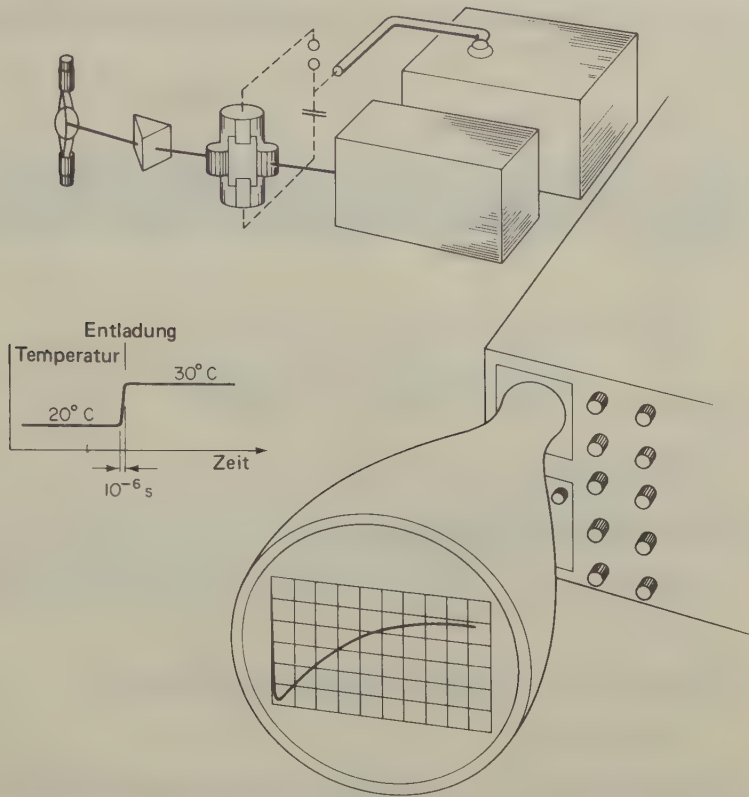


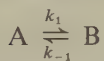
Abb. 9.9 Prinzip der Temperatursprung- und der Feldpulschaltung (auch »Feldimpulsmethode«). Der elektrische Feldstoß kann entweder durch eine Kondensatorentladung (exponentieller oder kritisch gedämpfter Puls) oder durch eine besonders geschaltete Entladung (quadratischer Puls) erzeugt werden. T -Sprünge lassen sich auch durch Mikrowellenentladungen hoher Leistung erzeugen. [M. Eigen, *Nobel Symposium 5* (1967) 333.]

Zeit t (nach dem Temperatursprung) noch zu beobachtende Verschiebung Δc :

$$\Delta c = \Delta c_0 e^{-t/\tau} \quad [9.23]$$

Hierin bedeutet τ die *chemische Relaxationszeit* für die im System ablaufende Reaktion. Die Beziehungen zwischen τ und den Geschwindigkeitskonstanten sehr schneller Reaktionen wurden für die meisten interessierenden Systeme ausgearbeitet*. Wie dies geschieht, sollen die folgenden zwei Beispiele zeigen.

Wir betrachten eine umkehrbare Reaktion 1. Ordnung der folgenden Art:



* G. H. CZERLINSKI, *Chemical Relaxation*, Marcel Dekker, New York 1966.

Wenn a die Konzentration von $A + B$ und b die Konzentration von B zur Zeit t ist, gilt:

$$\frac{db}{dt} = k_1(a - b) - k_{-1}b$$

Für die Geschwindigkeit, mit der sich $\Delta b = b - b_{eq}$ (b_{eq} = Gleichgewichtszusammensetzung nach dem Temperatursprung) der neuen Zusammensetzung annähert, gilt:

$$\frac{d(\Delta b)}{dt} = k_1(a - \Delta b - b_{eq}) - k_{-1}(\Delta b + b_{eq}) \quad [9.24]$$

Für den neuen Gleichgewichtszustand muß gelten:

$$\frac{db}{dt} = 0 = k_1(a - b_{eq}) - k_{-1}b_{eq}$$

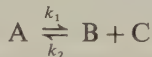
Hiermit erhält [9.24] die folgende Form:

$$\frac{d(\Delta b)}{dt} = -(k_1 + k_{-1})\Delta b$$

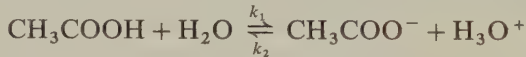
Für die chemische Relaxationszeit des Systems gilt daher:

$$\tau = (k_1 + k_{-1})^{-1} \quad [9.25]$$

Etwas komplizierter ist der Fall eines Gleichgewichts, bei dem die Hinreaktion 1. Ordnung und die Rückreaktion 2. Ordnung ist:



Ein praktisches Beispiel hierfür wäre die elektrolytische Dissoziation einer schwachen Säure in einem großen Überschuß an Lösemittel:



Wenn a die Konzentration an $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ und b die Konzentration an H_3O^+ ($= [\text{CH}_3\text{COO}^-]$) ist und $[\text{H}_2\text{O}]$ in die Konstante k_1 einbezogen wird, gilt:

$$\frac{db}{dt} = k_1(a - b) - k_2b^2$$

Mit $\Delta b = b - b_{eq}$ gilt daher:

$$\frac{d(\Delta b)}{dt} = k_1(a - b_{eq} - \Delta b) - k_2(b_{eq} + \Delta b)^2 \quad [9.26]$$

Für den Gleichgewichtszustand muß gelten:

$$\frac{db}{dt} = 0 = k_1(a - b_{eq}) - k_2b_{eq}^2$$

Wenn die Gleichgewichtsverschiebung Δb sehr klein ist, kann $(\Delta b)^2$ im Vergleich zu Δb vernachlässigt werden; [9.26] erhält dann die folgende Form:

$$\frac{d(\Delta b)}{dt} = -(k_1 + 2k_2b_{eq})\Delta b$$

Hieraus erhält man für die chemische Relaxationszeit des Systems:

$$\tau = (k_1 + 2k_2b_{eq})^{-1}$$

[9.27]

Wenn wir diese Gleichung mit der Beziehung $K = k_1/k_2$ kombinieren, können wir aus τ und der Gleichgewichtskonstanten K die Geschwindigkeitskonstanten für beide Richtungen dieser Dissoziationsreaktion berechnen.

Durch die verschiedenen Relaxationsmethoden wurden zahlreiche wichtige Geschwindigkeitskonstanten bestimmt; Tab.9.3 zeigt einige dieser Ergebnisse.

Reaktion	T/K	Methode	Lit.	$k_2/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	298	WIEN-Effekt	(1)	$7,5 \cdot 10^{10}$
$\text{H}^+ + \text{N}(\text{CH}_3)_3 \rightleftharpoons [\text{HN}(\text{CH}_3)_3]^+$	298	NMR	(2)	$2,5 \cdot 10^{10}$
$\text{H}^+ + [(\text{NH}_3)_5\text{CoOH}]^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + [(\text{NH}_3)_5\text{Co}]^{3+}$	285	T-Sprung	(3)	$1,4 \cdot 10^9$
$\text{H}^+ + [\text{AlOH}]^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Al}^{3+}$	298	WIEN-Effekt	(4)	$3,8 \cdot 10^9$
$\text{OH}^- + \text{Diethylmalonsäure} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Diethylmalonatanion}$	298	T-Sprung	(5)	$2,4 \cdot 10^8$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	298	T-Sprung	(6)	$1,5 \cdot 10^{11}$

- (1) M. EIGEN, K. KUSTIN, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5952
- (2) E. GRUNWALD et al., *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 556
- (3) M. EIGEN, W. KRUSE, *Z. Naturforsch.* 186 (1963) 857
- (4) L. P. HOLMES, D. L. COLE, E. M. EYRING, *J. Phys. Chem.* 72 (1) (1968) 301
- (5) M. H. MILES et al., *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3490
- (6) M. EIGEN, *Disc. Faraday Soc.* 17 (1954) 194

Tab. 9.3 Geschwindigkeitskonstanten für sehr schnelle Reaktionen in wäßriger Lösung.

Zu den elegantesten Methoden für die Untersuchung sehr schnell ablaufender Reaktionen gehört die von NORRISH und PORTER entwickelte Blitzlichtphotolyse*.

* R. G. W. NORRISH, G. PORTER, *Nature* 164 (1950) 685, G. PORTER, *Proc. Roy. Soc. A* 200 (1950) 284; s. a. O. OLDENBURG, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 266 und G. PORTER, *Flash Photolyses*, in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Investigation of Rates and Mechanism of Reactions, 2. Aufl., Interscience Publ. New York 1963.

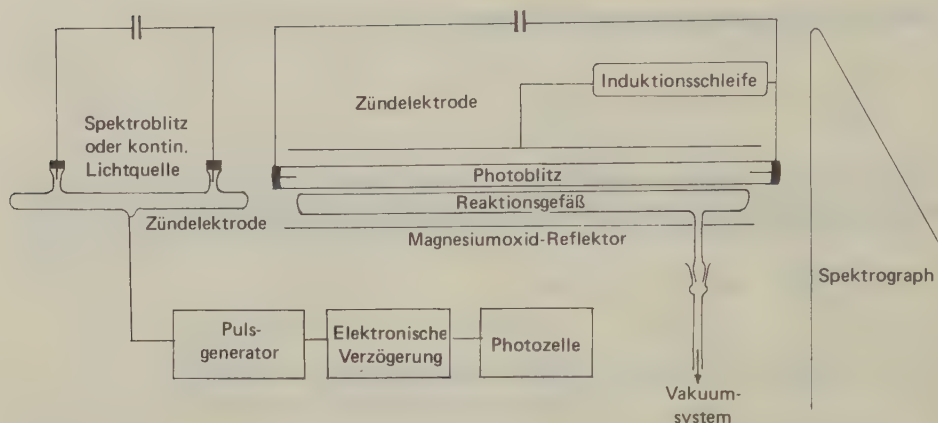


Abb. 9.10 Versuchsanordnung für die Blitzlichtphotolyse von Gasen (nach Norrish und Porter).

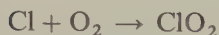
Sie wurde zunächst auf Gasreaktionen und später, besonders von Porter et al., auch auf Reaktionen in flüssiger Phase angewandt. Abb. 9.10 zeigt die Versuchsanordnung.

Ein sehr kurzer (μs bis ns), aber höchst energiereicher (bis 10^5 J) Lichtblitz (sichtbarer oder UV -Bereich) wirkt auf das zu untersuchende System und ruft darin eine physikalische oder chemische Veränderung hervor. Zu den ersteren zählt vor allem die Bildung höher angeregter Molekeln, die entweder in den Grundzustand zurückkehren oder Ausgangspunkt für chemische Veränderungen werden. Der erste Schritt hierzu ist meist die Bildung von Radikalpaaren, deren Verschwinden (z. B. durch Rekombination) gemessen werden kann. Ein Beispiel hierfür ist die photolytische Spaltung von Iod in Hexanlösung. Irreversible Vorgänge treten auf, wenn ein Teil der Radikale aus dem FRANCK-RABINOWITSCH-Käfig herausdiffundiert (*freie Radikale*) und mit anderen Spezies im System reagiert.

Die durch den Blitz hervorgerufenen Änderungen werden spektroskopisch gemessen. Eine statische, absorptionsspektroskopische Methode besteht darin, daß mit einer gewissen Verzögerung ($10^{-6} \dots 10^{-3} \text{ s}$) nach dem ersten, photochemisch wirksamen Blitz ein zweiter, der Spektroblitz, ausgelöst wird. Das Spektrum der absorbierenden, instabilen Spezies wird in einem bestimmten Wellenlängenbereich auf eine Photoplatte aufgenommen. Bei der kinetischen Spektroskopie wird der Spektrograph auf die Wellenlänge der Maximalabsorption der interessierenden Spezies eingestellt; sofort nach dem Photoblitz mißt man die zeitliche Änderung der Absorption und kann hieraus Rückschlüsse auf die Reaktionen ziehen, durch die die instabile Spezies gebildet oder verbraucht wird. Eine dritte, technisch besonders anspruchsvolle Methode ist die Messung der Elektronenspinresonanz der gebildeten Radikale. Eine Kombination dieser Verfahren liefert ein Maximum an Informationen über die Natur der photolytisch erzeugten Spezies

und ihre Reaktionen. Je nach Blitzdauer lassen sich durch die Blitzlichtphotolyse Reaktionen mit Halbwertszeiten im μs - oder ns-Bereich messen. Für quantitative Bestimmungen muß der Extinktionskoeffizient der betrachteten Spezies bei der gewählten Wellenlänge bekannt sein.

Eine klassische blitzlichtphotolytische Untersuchung ist die von G. PORTER und F.J. WRIGHT über Bildung und Zerfall des Chlormonoxyradikale ClO in Mischungen von Cl_2 und O_2 . Das ClO bildet sich vermutlich nach dem folgenden Mechanismus:



Der Zerfall des ClO wurde an der zeitlichen Änderung seines Bandenspektrums studiert. Die Reaktion ist zweiter Ordnung und wahrscheinlich auch bimolekular:

$$-\frac{d[\text{ClO}]}{dt} = k_2[\text{ClO}]^2$$

$$k_2 = 4,8 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (298 \text{ K})$$

Die ersten Blitzlichtuntersuchungen über Reaktionen kurzlebiger organischer Radikale wurden Ende der 50er Jahre an Benzylverbindungen durchgeführt. Die Bildung des Benzylradikals konnte eindeutig nachgewiesen werden; die Geschwindigkeitskonstante der Kombinationsreaktion zum Diphenylethan wurde zu $10^9 \dots 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Noch genauere Werte der Geschwindigkeitskonstanten von Radikal-Kombinationen und der noch schnelleren Ionenreaktionen wurden in den 60er Jahren durch die Pulsradiolyse bestimmt.

Die *Pulsradiolyse* ist das strahlenchemische Analogon der Blitzlichtphotolyse; der Lichtblitz wird durch einen Puls hochenergetischer Elektronen ersetzt. Das kinetische Prinzip ist hier wie bei allen anderen Methoden zur Messung sehr schneller Reaktionen die Untersuchung von Systemen im nichtstationären Zustand. Ein wesentliches Merkmal der Pulsradiolyse ist die Verwendung extrem kurzer ($10^{-9} \dots 10^{-11} \text{ s}$) Pulse ionisierender Strahlung (Elektronen im MeV-Bereich) von sehr hoher Intensität. Mit dieser Methode läßt sich in einem reaktionsfähigen System pulsartig eine hohe Population an Ionen, solvatisierten Elektronen, Radikalen und angeregten Molekeln erzeugen; die Folgereaktionen werden wie bei der Blitzlichtphotolyse spektroskopisch gemessen.

Abb. 9.11 zeigt das Prinzip der Pulsradiolyse. Die von einem Linearbeschleuniger erzeugten Elektronen ($1 \dots 10 \text{ MeV}$) werden auf eine kleine Quarzküvette geschossen, die die zu untersuchende Flüssigkeit (einige 0,1 ml) enthält. Bei jedem Puls absorbiert das System Strahlungsenergie in der Größenordnung von 10 mJg^{-1} ($6,242 \cdot 10^{16} \text{ eVg}^{-1}$). Wenn eine bestimmte hochreaktive Spezies mit einer strahlenchemischen Ausbeute von 3 Molekeln/100 eV absorbiertener Strahlungsenergie produziert wird, dann entsteht bei jedem Puls

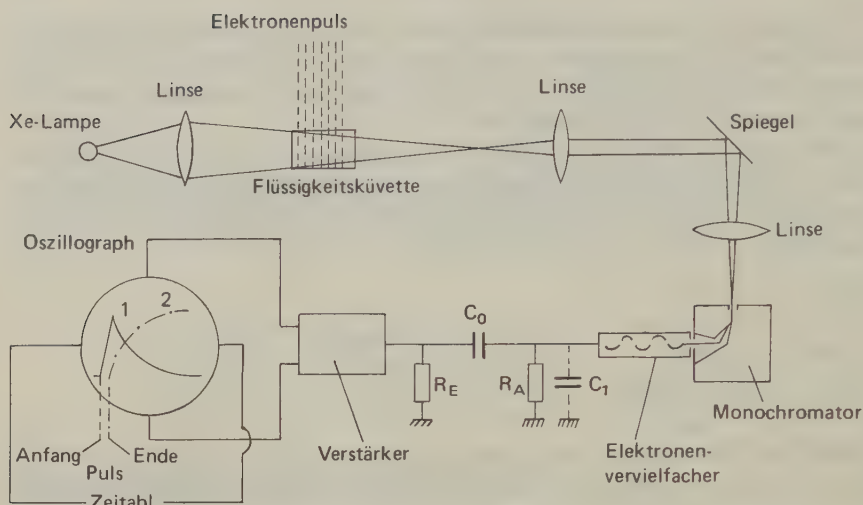


Abb. 9.11 Versuchsanordnung für die pulsradiolytische Untersuchung flüssiger Systeme (aus A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg, *Einführung in die Strahlenchemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1969).

eine Konzentration von einigen $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ dieser Spezies. Zur Verfolgung des Konzentrationsverlaufs in der Probe wird die Küvette senkrecht zum Elektronenstrahl mit einer starken Xenonlampe (kontinuierliches Spektrum) beleuchtet; das Absorptionsspektrum wird durch einen Monochromator mit angeschlossenem Oszillographen gemessen. Bei jedem Puls wird der Spannungsverlauf am Sekundärelektronenvervielfacher in Abhängigkeit von der Zeit gemessen; dies liefert zugleich den Absorptionsverlauf bei einer bestimmten Wellenlänge und damit auch die zeitliche Änderung der Konzentration der absorbierenden Spezies. Um außer den kinetischen Daten auch das Absorptionsspektrum der Probe nach einem Elektronenpuls zu erhalten, müssen zahlreiche Einzelmessungen bei verschiedenen Wellenlängen über den gesamten interessierenden Bereich durchgeführt werden (»Punkt für Punkt«).

Außer dem optischen Verhalten der Probe kann auch noch deren Leitfähigkeit gemessen werden. Hierzu verwendet man eine Küvette, die zwei planparallele Elektroden enthält. An diese Elektroden wird eine Wechselspannung gelegt (z. B. 20 Volt); bei Nichtelektrolyten kann auch eine Gleichspannung verwendet werden. Ein kleiner Teil der durch einen Elektronenpuls erzeugten Ionen und Elektronen wird an den Elektroden entladen; die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (oder der auftretende Spannungsabfall) ist ein Maß für die Konzentration der Ladungsträger in der Küvette.

Eine besondere Leistung der Pulsradiolyse war der Nachweis des hydratisierten Elektrons als hochreaktive Spezies in wäßrigen Systemen bei Zimmertemperatur sowie die Messung zahlreicher extrem schneller Reaktionen des solvatisierten

Elektrons mit den verschiedensten Komponenten in wäßrigen Systemen. Einzelheiten hierzu können der Spezialliteratur entnommen werden*.

22. Reaktionen in Fließsystemen

Kinetische Messungen an kontinuierlich strömenden Systemen wurden zuerst von HARTRIDGE und ROUGHTON (1923) durchgeführt. Die Reaktanden werden unter Druck in ein Mischgefäß gepreßt; sie verlassen dieses nach sehr kurzer Zeit durch ein langes, gerades Rohr. In diesem Rohr herrscht eine laminare Strömung von hoher Geschwindigkeit (mehrere m s^{-1}). Entlang dieses Rohres können nun physikalische Messungen (elektrische Leitfähigkeit, optische Durchlässigkeit) durchgeführt werden, die Rückschlüsse auf die Konzentration bestimmter Komponenten im System erlauben. Auf diese Weise wird eine Zeit-Umsatz-Kurve des strömenden Systems erhalten. Die Methode des Mischens wurde in den folgenden Jahren durch Verwendung von Mehrdüsenmischgefäßen verbessert. Außerdem konnte durch Verfeinerung der physikalischen Meßmethoden das Strömungsrohr zu einer Kapillaren verkleinert werden; dies erlaubte eine Reduzierung der erforderlichen Substanzmenge von einigen dm^3 auf einige cm^3 . Auf diese Weise konnten Reaktionen mit einigen ms Halbwertszeit gemessen werden.

Ein besonderes Problem bilden die kinetischen Gleichungen für Fließsysteme**. Die in den vorhergehenden Kapiteln diskutierten Geschwindigkeitsgleichungen lassen sich nur auf *statische Systeme* anwenden, bei denen die reagierende Mischung in einem Reaktionsgefäß bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur gehalten wird. Bei der theoretischen Behandlung von *Fließsystemen* interessieren wir uns vor allem für zwei Modelle: (1) den Reaktor ohne Rührvorrichtung und (2) den Reaktor, in dem durch einen wirksamen Rührer jederzeit eine völlige Durchmischung gewährleistet ist.

Abb. 9.12 zeigt ein röhrenförmiges Reaktionsgefäß, das von der Reaktionsmischung mit einer Volumengeschwindigkeit u (z. B. $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) durchströmt wird.

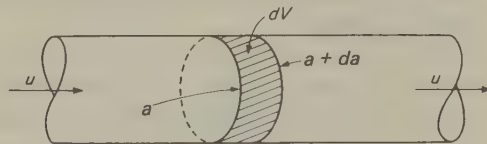


Abb. 9.12 Volumenelement in einem röhrenförmigen Fließsystem.

* M. EBERT, J. P. KEENE, A. J. SWALLOW, J. H. BAXENDALE, *Pulse Radiolysis*, Academic Press, London 1965.
L. M. DORFMAN, M. S. MATHESON, *Pulse Radiolysis in Progress Reaction Kinetics*, Hrsg. G. PORTER und B. STEVANS, Pergamon Press, Oxford 1965.

J. W. HUNT und J. K. THOMAS, *Pulse Radiolysis Studies Using Nanosecond Electron Pulses: Observation of Hydrated Electrons*, *Radiat. Res.* 32 (1967) 149.

** Für ein eingehenderes Studium empfiehlt sich das Buch von K. G. DENBIGH, *Chemical Reactor Theory*, Cambridge University Press, 1965.

Wir denken uns nun ein Volumenelement dV aus dieser Röhre herausgeschnitten und richten unsere Aufmerksamkeit auf eine Komponente A, deren Konzentration beim Eintritt in dieses Volumenelement a und beim Verlassen desselben $a + da$ betrage.

Wenn in Fließrichtung keine Durchmischung auftritt, gilt für die zeitliche Änderung der Molzahl der Komponente A (dn_A/dt) im Volumenelement dV der folgende Ausdruck:

$$\frac{dn_A}{dt} = R_A dV - u da \quad [9.28]$$

Der erste Term in diesem Ausdruck berücksichtigt die chemische Reaktion im Volumenelement dV ; R_A bedeutet hierbei die *Reaktionsgeschwindigkeit je Volumeneinheit*. Der zweite Term berücksichtigt die Konzentrationsdifferenz an A zwischen Ein- und Austritt von A ins Volumenelement dV , also den Überschuß an A beim Eintritt in das Reaktionsvolumen. Die explizite Form für R_A wird durch die Reaktionsordnung bestimmt; für eine Reaktion 1. Ordnung in bezug auf A gilt $R_A = -k_1 a$, für eine Reaktion 2. Ordnung gilt $R_A = -k_2 a^2$ usw.

Nach einer gewissen Zeit stellt sich im Fließsystem ein *stationärer Zustand* ein, bei dem sich die Molzahlen jeder Komponente in einem beliebigen Volumenelement nicht mehr ändern. Der Zustrom an Ausgangsstoff (oder an Ausgangsstoffen) ist also so groß wie der Verbrauch in der chemischen Reaktion. Für diesen Zustand gilt $dn_A/dt = 0$; damit erhält [9.28] die folgende Form:

$$R_A dV - u da = 0 \quad [9.29]$$

Nach der Einführung von R_A als Funktion von a läßt sich die Gleichung integrieren. Für $R_A = -k_1 a$ gilt z. B.:

$$-k_1 \frac{dV}{u} = \frac{da}{a}$$

Die Integrationsgrenzen sind durch die Werte am Ein- und Auslaß des Reaktionsgefäßes gegeben:

$$\begin{aligned} -\frac{k_1}{u} \int_0^{V_0} dV &= \int_{a_1}^{a_2} \frac{da}{a} \\ -k_1 \frac{V_0}{u} &= \ln \frac{a_2}{a_1} \end{aligned} \quad [9.30]$$

Hierin bedeutet V_0 das Gesamtvolumen des Reaktionsgefäßes; a_1 und a_2 sind die Konzentrationen der Komponente A am Ein- und Auslaß.

[9.30] läßt sich auf die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes für Reak-

tionen 1. Ordnung in einem statischen System reduzieren, wenn man für den Aus-
druck V_0/u die Zeit t einsetzt. Die Größe V_0/u nennt man die *Kontaktzeit* für die
Reaktion (*Verweilzeit* für das reagierende Medium); sie stellt die Durchschnitts-
zeit dar, die eine Molekel für ihre Wanderung durch das Reaktionsgefäß benötigt.
[9.30] erlaubt es uns daher, die Geschwindigkeitskonstante k_1 aus der Verweilzeit
und aus den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer am Ein- und Auslaß des
Reaktionsgefäßes zu berechnen. Auch für andere Reaktionen läßt sich die kor-
rekte Gleichung für den Durchflußreaktor durch Einsetzen von V_0/u anstelle von
 t in die Gleichung für das statische System erhalten. Viele Reaktionen, die für
eine konventionelle Untersuchung in einem statischen System zu schnell sind,
lassen sich leicht in einem Fließsystem mit kleiner Verweilzeit (hohe Durchfluß-
geschwindigkeit und kleines Reaktionsvolumen) untersuchen.

Bei der Ableitung von [9.29] haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß die
Reaktion nicht von einer Volumenänderung ΔV begleitet ist; jedes ΔV würde
nämlich die Fließgeschwindigkeit des isobaren Systems beeinflussen. Die Form
der jeweiligen Geschwindigkeitsgleichung würde durch ein ΔV bei flüssigen Fließ-
systemen allerdings kaum, bei gasförmigen Systemen hingegen stark beeinflusst.
Eine praktische Zusammenstellung integrierter Geschwindigkeitsgesetze für solche
Fälle findet sich bei HOUGEN und WATSON*.

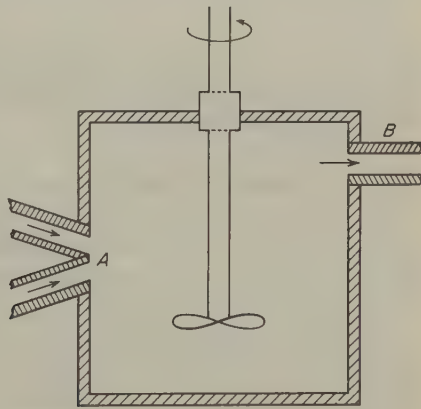


Abb. 9.13 Durchflußreaktor mit Rührvorrichtung.

Abb. 9.13 zeigt schematisch einen *Durchflußreaktor mit Rührvorrichtung***. Die
Ausgangsstoffe werden bei A in das Reaktionsgefäß eingeleitet; ein hochtouriger
Rührer (50 U/s) bewirkt eine gründliche Durchmischung innerhalb 1 s. Die
Reaktionsmischung wird bei B mit einer Geschwindigkeit abgezogen, die genau
dem Zufluß entspricht. Ein stationärer Zustand ist erreicht, wenn sich die Zu-
sammensetzung der Mischung im Reaktionsgefäß bei gleichbleibender Zufuhr von
Ausgangsstoffen nicht mehr ändert. Auch für diesen Fall können wir [9.29] an-
wenden; anstelle von dV setzen wir jedoch das gesamte Reaktorvolumen V_0 ein

* O. A. HOUGEN und K. M. WATSON, *Chemical Process Principles* (Part 3), John Wiley, New York 1947.

** K. G. DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 352; *Disc.* 2 (1947) 263.

und anstelle von da die Größe $a_2 - a_1$, wobei a_1 und a_2 die Ausgangs- und Endkonzentrationen des Stoffes A darstellen. Es ist also:

$$R_A = \frac{u}{V_0} (a_2 - a_1) = \frac{da}{dt}$$

Wie man sieht, braucht bei dieser Methode die Geschwindigkeitsgleichung nicht integriert zu werden. Aus jeder Messung im stationären Zustand erhält man einen Punkt auf der Geschwindigkeitskurve; zur Bestimmung der Reaktionsordnung braucht man also nur eine Anzahl von Versuchen mit verschiedenen Fließgeschwindigkeiten und Ausgangskonzentrationen durchzuführen.

Ein gerührtes Durchflußreaktionssystem eignet sich sehr gut für die Untersuchung kurzlebiger Zwischenprodukte, deren Konzentration hier konstant ist, während sie in einem statischen System meist rasch ein Maximum erreicht und dann auf 0 abfällt (vgl. Abb. 9.6). So erscheint bei der Reaktion zwischen Fe^{3+} und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eine violette Farbe, die innerhalb von ein oder zwei Minuten wieder verblaßt. Bei einem fließenden System können die Reaktionsbedingungen so eingestellt werden, daß die Färbung konstant ist; die hierfür verantwortliche Zwischenverbindung (FeS_2O_3^+) kann durch ihr Absorptionsspektrum charakterisiert werden.

23. Der stationäre Zustand in Fließsystemen, Dissipationsvorgänge

In einem statischen Reaktionssystem verändern sich die vorgegebenen Konzentrationen an Ausgangsstoffen und die hieraus entstehenden Reaktionsprodukte so lange, bis ein chemisches Gleichgewicht erreicht ist; diesem Zustand entspricht bei konstantem T und P ein Minimum an freier Enthalpie.

Bei einem statischen System ändert sich also die Zusammensetzung in einer Zeitkoordinate, während sie sich in einem Fließsystem in einer Raumkoordinate ändert, und zwar entweder in der Achse eines röhrenförmigen Durchflußreaktors oder diskontinuierlich von Gefäß zu Gefäß (Autoklav usw.) innerhalb einer Serie kontinuierlich gerührter Reaktionsgefäße. Wenn die Einspeisungsgeschwindigkeit in einem solchen Fließsystem konstant ist, nimmt die Zusammensetzung des Systems als Funktion der jeweiligen Raumkoordinate in der Regel (jedoch nicht notwendigerweise) einen konstanten Wert an, der den stationären Zustand charakterisiert. In diesem Zustand befindet sich das System nicht zugleich in einem Minimum seiner freien Enthalpie; der tatsächliche Wert liegt vielmehr irgendwo zwischen dem Ausgangswert und dem durch das chemische Gleichgewicht festgelegten Minimalwert von G , der sowohl von der Fließgeschwindigkeit als auch von der Geschwindigkeitskonstanten des jeweiligen Systems abhängt. Diese Fließsysteme sind offene Systeme (S. 244) in einem thermodynamischen Sinne, und ihre zeitinvarianten Zustände sind nicht *Gleichgewichts*-, sondern *stationäre Zustände*.

Es besteht eine grundlegende Analogie zwischen einer lebenden Zelle und einem kontinuierlichen, gerührten Durchflußreaktor; wir können also oft dieselbe theoretische Analyse auf die chemische Kinetik der Vorgänge in diesen beiden sonst so grundverschiedenen Reaktionsräumen anwenden. Eine Zelle besitzt zwar kein Rührsystem; die maximalen Abstände von einem zum anderen Ende der Zelle sind jedoch gewöhnlich so klein, daß die Diffusion für eine hinreichend rasche Durchmischung des Systems sorgt. (In Ausnahmefällen wie beim Motoneuron zu einem Muskel im Giraffenschwanz werden besondere Mechanismen für den Stofftransport von einem zum anderen Teil der Zelle benötigt.) So beträgt die mittlere Diffusionszeit von Wand zu Wand für eine Zelle mit einem Durchmesser von 10^{-5} m und für eine Molekel mit dem Diffusionskoeffizienten 10^{-9} m² s⁻¹ $\tau \approx [(10^{-5})^2/10^{-9}]$ s = 10^{-1} s. Die Zelle hat auch kein lokalisiertes Einlaß- und Auslaßsystem; indessen übernimmt die gesamte Zellmembran diese Funktionen: Chemische Stoffe können in die Zelle eindringen oder diese wieder verlassen entweder durch passive Diffusion durch die Membran hindurch oder durch einen »aktiven« Transport (intermediäre Verbindungsbildung an der Membran, Ionenaustausch).

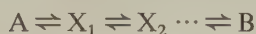
Als physiologisches Beispiel wollen wir die Verteilung einer injizierten Verbindung von radioaktivem Iod zwischen Blut und Schilddrüse betrachten. Unser Ziel ist die Berechnung des Anstiegs und des späteren Abfalls der Konzentration an Radioiod im Blut sowie die Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der das Iod durch die Schilddrüse aufgenommen wird. Dieses Problem ist ganz analog dem eines Systems aus gekoppelten chemischen Reaktionen. Der Mechanismus, durch den das Radioiod aus dem Blut in die Schilddrüse transportiert wird, läßt sich nicht angeben; solange jedoch die Geschwindigkeit dieses Transports proportional der Konzentration des Radioiods im Blut ist, kann er formal wie eine Reaktion 1. Ordnung behandelt werden.

Wenn die Beziehungen zwischen den einzelnen Teilen eines solchen Systems linear sind, also nur Vorgänge 1. Ordnung auftreten, kann die mathematische Behandlung durch die üblichen Methoden für die Lösung von Systemen linearer Differentialgleichungen geschehen*. Wenn diese Gleichungen jedoch nichtlinear werden, nehmen die mathematischen Schwierigkeiten beträchtlich zu; für eine numerische Integration braucht man dann in der Regel einen Digitalcomputer.

Systeme im stationären Zustand sind manchmal von einem bemerkenswerten Phänomen begleitet, das möglicherweise eng verknüpft ist mit einem anderen Phänomen, das wir *Leben* nennen. Bei den üblichen linearen gekoppelten Prozessen sind sowohl die Gleichgewichts- als auch die stationären Zustände recht stabil gegenüber kleinen Störungen der Parameter, die das System charakterisieren. Wenn wir z. B. in den Zuleitungsstrom einer Serie von Rührautoklaven eine zusätzliche Menge des Ausgangsstoffes A injizieren, dann läuft eine Welle von veränderten Konzentrationen durch diese Reaktoren; der ursprüngliche stationäre

* Diese Probleme lassen sich ohne Schwierigkeit durch eine Laplace-Transformation lösen. Diese verwandelt die Differentialgleichungen in algebraische Simultangleichungen (A. RESCIGNO und G. SEGRE, *Drug and Tracer Kinetics*, Blaisdell Publishing Company, Waltham Mass. 1966).

Zustand stellt sich jedoch bald wieder ein. Bei bestimmten Systemen nichtlinearer Reaktionen sind nun einige stationäre Zustände instabil in bezug auf kleine Störungen. In solchen Systemen lassen sich daher anhaltende, periodische Konzentrationsschwankungen bei Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten hervorrufen, ja, man kann sogar das ganze System dazu bringen, in einen anderen stationären Zustand überzugehen, der noch weiter vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist. Dieses Phänomen steht in einer gewissen Analogie zum BENARD-Effekt bei der Hydrodynamik einer erhitzten Flüssigkeit. Wenn eine ruhende Flüssigkeit von unten erhitzt wird, gehorcht sie zunächst den gewöhnlichen Gesetzen der Wärmeleitung. Unter bestimmten Bedingungen geht sie aber in einen anderen Zustand über, in dem Konvektionsströme vorherrschen. Konvektion ist aber eine Massenbewegung, bei der die gesamte Flüssigkeit eine kinetische Energie besitzt. Auf diese Weise wird statistische thermische Energie in makroskopische, mechanische Energie umgewandelt. Da es sich hier nicht um einen Kreisprozeß handelt, steht dieses Phänomen nicht im Widerspruch zum II. Hauptsatz der Thermodynamik. Der beträchtliche Wärmefluß in Richtung des Temperaturgradienten zwischen den verschiedenen Schichten im System schafft die Möglichkeit für einen *Dissipationsprozeß*, der den Massenfluß im Inneren des Systems aufrechterhält, eines Systems, das weit entfernt ist vom thermodynamischen Gleichgewicht oder vom stationären Zustand des Wärmeflusses. TURING erkannte wohl zum erstenmal die Möglichkeit, daß ein ähnlicher Dissipationsprozeß auch in chemischen Systemen auftreten könnte, bei denen die chemische Reaktion mit der Diffusion der reagierenden Stoffe verknüpft ist*. PRIGOGINE hat dann eine allgemeine theoretische Untersuchung solcher Prozesse eingeleitet**. Wenn wir eine Reaktionsfolge



betrachten, in der nichtlineare Mechanismen (solche 2. oder 3. Ordnung) auftreten, kann es für ein vorgegebenes Ungleichgewichtsverhältnis $[A]/[B]$ mehr als eine Lösung der Gleichung für den stationären Zustand des Systems in Abhängigkeit von der Konzentration der Zwischenprodukte X_1, X_2 usw. geben. Im besonderen mag es vorkommen, daß eine dieser Lösungen zu großen Konzentrationsgradienten für die Werte von $[X_1]$ oder $[X_2]$ usw. im strömenden System führt. Dies bedeutet aber, daß das System in einen stationären Zustand gerät, in welchem die Mischungsentropie ungewöhnlich niedrig, die Negentropie also ungewöhnlich hoch ist. Das System befindet sich dann in einem geordneten Zustand und schafft es auch, in diesem stationären Zustand hoher Ordnung zu bleiben, jedoch nur durch die Dissipation freier Energie, die durch das fixierte Ungleichgewichtsverhältnis $[A]/[B]$ für die Reaktionsfolge zur Verfügung steht. Dies

* A. M. TURING, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B 237 (1952) 37.

** I. PRIGOGINE, *Dissipative Structures in Chemical Systems*, 5. Nobel-Symposium, John Wiley, New York 1967.

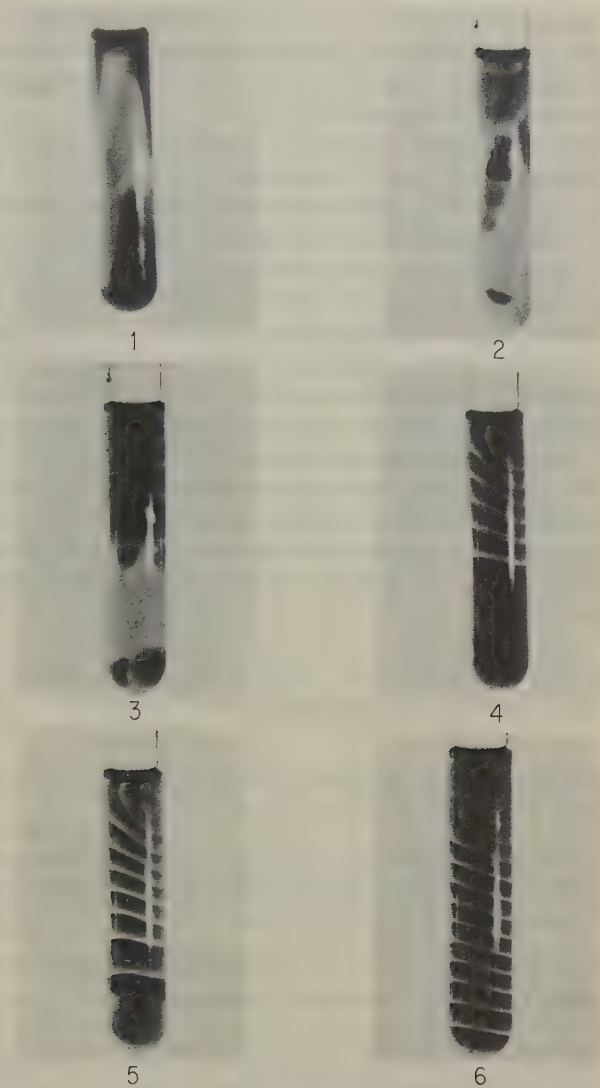
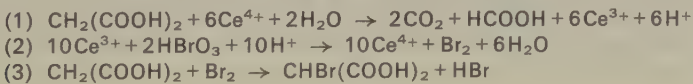


Abb. 9.14 Entwicklung einer Dissipationsstruktur bei einer homogenen chemischen Reaktion, die noch weit von ihrem Gleichgewicht entfernt ist. Die Reaktionsmischung besteht aus gleichen Volumina 1,2 m Malonsäure, 0,35 m KBrO_3 , $4 \cdot 10^{-3}$ m $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ und 1,5 m H_2SO_4 ; als Indikator dienen einige Tropfen Ferroinlösung. Die Reaktion wurde bei $21,0^\circ\text{C}$ in Reagenzgläsern von 2 cm^3 Inhalt durchgeführt. Die Einzelbilder zeigen die Entwicklung der Dissipationsstruktur. Die letzte Struktur (6) hält sich etwa $15 \cdots 30$ min lang und verschwindet, wenn sich die Reaktion ihrem Gleichgewicht nähert. Die hellen Bänder stellen blaue Bereiche mit einem Überschuß von Ce^{4+} -Ionen dar; die dunklen Bänder sind rot und gehören zu Bereichen mit einem Überschuß an Ce^{3+} -Ionen. Die wichtigsten Stufen der Reaktion sind vermutlich:



aber, möchte uns scheinen, ist im thermodynamischen Sinne genau das, was wir unter einem lebenden System verstehen: ein lokaler Bereich hoher Ordnung, der sich selbst für einige Zeit stabilisiert, indem er aus dem Vorrat an freier Energie seiner Umgebung schöpft.

MARCELLE HERSCHKOWITZ* konnte eine geordnete Struktur in einem Dissipationssystem von der Art nachweisen, wie sie von der Theorie von PRIGOGINE und GLANDSDORFF** vorhergesagt wurde; die Zusammensetzung des Systems und die beobachteten Strukturen zeigt Abb.9.14. Die reagierende Lösung erleidet zunächst periodische Schwankungen, die sich durch Farbänderungen verraten; rote Schichten enthalten einen Überschuß an Ce^{3+} -Ionen, blaue einen solchen an Ce^{4+} -Ionen. Diese Farbumschläge treten nicht in der ganzen Lösung zugleich auf; sie beginnen vielmehr an einem Punkt und setzen sich in alle Richtungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fort. Nach mehreren solchen Farbumschlägen wird ein kleiner Bereich mit inhomogener Konzentrationsverteilung sichtbar, von dem Schichten mit alternierender roter und blauer Färbung ausgehen, und zwar eine nach der anderen, bis das ganze Reagenzglas davon angefüllt ist. Solche Dissipationsstrukturen lassen sich nur beobachten, wenn das System noch weit von seinem Gleichgewichtszustand entfernt ist. Bei Annäherung an das Gleichgewicht verschwinden die gefärbten Schichten und die Lösung wird wieder homogen.

24. Ungleichgewichtsthermodynamik

Die Gesetze der uns bisher bekannten *Gleichgewichtsthermodynamik* beruhen auf zwei wichtigen Voraussetzungen:

1. Die betrachteten Systeme befinden sich im Gleichgewicht.
2. Die Eigenschaften der Systeme, deren quantitative Beziehungen untereinander wir diskutieren, sind meßbar.

Nun lassen sich auch an Systemen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, zahlreiche Eigenschaften messen (thermische Leitfähigkeit, Diffusionskoeffizient, Viskosität usw.), die thermodynamischen Eigenschaften wie Temperatur, Dichte oder der Entropie insofern ähneln, als ihre Definitionen nicht auf irgendeinem Modell für die Struktur der Materie beruhen. Solche Eigenschaften nennt man oft *phänomenologisch*. Mit den quantitativen Beziehungen zwischen den phänomenologischen Eigenschaften von Ungleichgewichtssystemen befaßt sich die *Ungleichgewichtsthermodynamik* oder *Thermodynamik der irreversiblen Vorgänge****

* M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, *C. R. Acad. Sci.* 270 (1970) 1049.

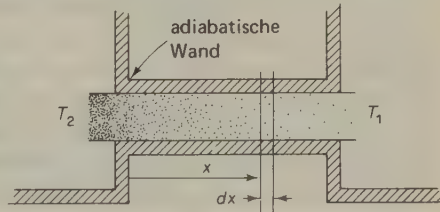
** P. GLANDSDORFF und I. PRIGOGINE, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, John Wiley, New York 1971.

*** I. PRIGOGINE, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Charles Thomas, Springfield, Ill., 1967. Mit der grundlegenden Theorie der Ungleichgewichtsthermodynamik befaßt sich das Buch von W. YOURGRAU, A. VAN DER MERWE und G. RAW, *Treatise on Irreversible and Statistical Thermophysics*, Macmillan, New York 1966.

Die Thermodynamik beruht auf der Definition einiger weniger Zustandsfunktionen (P , V , T) und auf drei allgemeinen Gesetzen. Die drei Hauptsätze der Thermodynamik sind Postulate von allgemeiner Gültigkeit, sie sind also sicher nicht beschränkt auf reversible Vorgänge oder Gleichgewichtssysteme. Es ist daher eigentlich merkwürdig, daß sich alle Berechnungen und Ableitungen aus thermodynamischen Gesetzen (vor allem in den Kapiteln 3 und 8) ausschließlich auf Gleichgewichtssysteme bezogen. Der Grund hierfür liegt darin, daß einige der Zustandsfunktionen, die für die Beschreibung von Systemen notwendig sind, nur für Gleichgewichtszustände definiert wurden.

Bei näherer Betrachtung zerfallen die Zustandsvariablen in zwei Klassen. Zur einen Klasse gehören solche Größen, mit denen sich auch Ungleichgewichtszustände ohne Schwierigkeit beschreiben lassen. Beispiele sind das Volumen V , die Masse m , die Anzahl der Mole n , die Konzentration c und die innere Energie U . Diese Funktionen sind für jedes System oder für jeden Teil eines Systems eindeutig definiert, ob sich das System nun im Gleichgewicht befindet oder nicht. Zur zweiten Klasse gehören solche Funktionen, die uns in große Schwierigkeiten bringen, wenn wir sie zur Beschreibung von Ungleichgewichtssystemen anzuwenden versuchen. Beispiele hierfür sind der Druck P , die Temperatur T und die Entropie S . Von der Unmöglichkeit, den Druck eines Gases während einer irreversiblen Expansion zu definieren, war schon in 1-23 und 1-25 die Rede. Einem analogen Problem begegnen wir beim Versuch, die Temperatur T während eines irreversiblen Vorganges zu definieren. Wir betrachten z.B. zwei Wärmebehälter bei T_1 und T_2 ($T_2 > T_1$), die durch einen Metallstab miteinander verbunden sind (Abb. 9.15).

Abb. 9.15 Irreversible Wärmeleitung in einem Metallstab zwischen Wärmebehältern mit den konstanten Temperaturen T_2 und T_1 ($T_2 > T_1$). Zur Definition der Temperatur an irgendeinem Punkt x des Temperaturgefälles denkt man sich den Stab in Scheiben der Dicke dx aufgeteilt.



Dieser Stab vermittelt einen typisch irreversiblen Vorgang: den Wärmefluß vom heißeren zum kälteren Behälter. Wir haben keinerlei Möglichkeit, die Temperatur an irgendeinem Punkt des Stabes zu definieren, da T nur für ein System definiert wurde, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden und auch Ungleichgewichtssysteme thermodynamischen Berechnungen zugänglich zu machen, müssen wir ein neues Postulat einführen, das uns die Definition von P und T an irgendeinem Punkt in einem System erlaubt, in dem sich ein irreversibler Prozeß vollzieht. Es ist das *Postulat des lokalen Gleichgewichts*. Ein System kann, mindestens in der Vorstellung, in so kleine Zellen aufgeteilt werden, daß jede Zelle zwar noch Tausende von Molekeln enthält, aber de facto nur einen bestimmten Punkt im System repräsentiert. Zu einem Zeitpunkt t isoliere man die Materie in einer bestimmten

Zelle von ihrer Umgebung und lasse sie ins Gleichgewicht kommen; zum Zeitpunkt $t + \delta t$ können also P und T der Zelle definiert werden. Das Postulat des lokalen Gleichgewichts besagt nun, daß wir die P, T -Werte zur Zeit t in irgendeiner Zelle des Ungleichgewichtssystems jenen P, T -Werten gleichsetzen können, die in derselben Zelle zum Zeitpunkt $t + \delta t$ gälten, wenn nämlich das Gleichgewicht erreicht ist.

Bevor wir thermodynamische Betrachtungen auch auf ein Ungleichgewichtssystem anwenden können, brauchen wir ein zusätzliches Postulat. Es besagt, daß die durch das Postulat des lokalen Gleichgewichts definierten Beziehungen zwischen P, V, T usw. identisch sind mit den Beziehungen zwischen gewöhnlichen Gleichgewichtsfunktionen und daß außerdem alle Beziehungen zwischen Zustandsfunktionen, die für Gleichgewichtszustände hergeleitet wurden, auch für die Funktionen gelten, die wir nun für Ungleichgewichtszustände definiert haben.

Das Postulat des lokalen Gleichgewichts ist weder unvernünftig noch ungewöhnlich. In der klassischen theoretischen Physik wurde die Temperaturfunktion in genau derselben Weise behandelt: Probleme der Wärmeleitung wurden unter Verwendung einer Temperatur T behandelt, die für jeden Punkt innerhalb eines Temperaturgradienten definiert wurde. Die Vorstellungen, nach denen das Postulat des lokalen Gleichgewichts hergeleitet wurde, erlauben keine kritiklose Anwendung dieses Modells auf *alle* irreversiblen Prozesse. Es muß jedoch für bestimmte Systeme gelten, und zu diesen müßten vor allem solche gehören, in denen sich die Eigenschaften nicht so schnell ändern, daß der Zeitraum δt für die Erreichung eines lokalen Gleichgewichts vergleichbar oder gar größer würde als die Zeit, in der eine meßbare Änderung im System auftritt*. Wie bei jeder theoretischen Analyse, die auf Postulaten beruht, bedarf auch das Postulat des lokalen Gleichgewichts der Rechtfertigung durch das Experiment: Die gefundenen theoretischen Beziehungen müssen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

Ein besonderes Problem scheint die Definition der Entropie S für die Thermodynamik irreversibler Vorgänge zu bilden. Wir hatten ja diese Funktion in der gewöhnlichen Thermodynamik ausdrücklich durch eine reversible Wärmeübertragung definiert: $dS = dq_{\text{rev}}/T$. In der Praxis werden die Entropien verschiedener Stoffe jedoch nach anderen Gleichungen berechnet, die von der ursprünglichen Definition abgeleitet wurden, insbesondere nach [3.61]. Wir können daher unsere zwei Postulate zur Berechnung der Entropie S jeder Zelle eines Systems verwenden, in dem sich ein irreversibler Vorgang vollzieht; hierdurch erhalten wir zugleich die Entropie je Masseneinheit, $S/m = s$, für jeden Punkt im System. Wir können uns z. B. den Stab in Abb. 9.15 in dünne Scheiben zerschnitten denken, die senkrecht zum Temperaturgefälle stehen; in jeder Scheibe sind T und P definiert und konstant. Nun können wir S für jede Scheibe berechnen, indem wir die Gleichung verwenden, die die Entropie des Metalls zu seiner Wärmekapazität in

Beziehung setzt:
$$S = \int_0^T C_p d \ln T.$$

* Unsere neuen Postulate könnten wir z. B. mit gutem Gewissen auf die Wärmeleitung in der Lötstelle eines Thermoelements anwenden, nicht jedoch auf eine Kernexplosion.

Eine Konsequenz des neuen Postulats ist, daß wir die GIBBSSche Gleichung [6.4] (S.244) auf jeden Punkt des Systems anwenden können:

$$TdS = dU + PdV - \sum \mu_i dn_i \quad [9.31]$$

Als anderes Beispiel für ein Ungleichgewichtssystem betrachten wir eine Mischung aus H_2 und O_2 bei T und P in einem Gefäß, in dem sich eine kleine Menge eines Katalysators für die Reaktion $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ befindet. Zu einer Zeit t enthält das Gefäß bestimmte Mengen an H_2 , O_2 und H_2O . Da wir die molaren Entropien dieser Gase kennen, könnten wir die Entropie des Systems berechnen, indem wir die Entropien der zur Zeit t gegenwärtigen Gase addieren und außerdem die Mischungsentropie berücksichtigen; hierbei machen wir die Annahme, daß die Zusammensetzung des Systems im ganzen Gefäß gleich sei. Da die Reaktion bei der gewählten Temperatur T in Abwesenheit eines Katalysators unmeßbar langsam verläuft, könnten wir die Reaktion auch zu einem beliebigen Zeitpunkt durch Entfernen des Katalysators unterbrechen und die Zusammensetzung des Systems sowie die Abweichungen vom Idealverhalten bestimmen. Da das Verhalten des hier gewählten, chemisch reagierenden Systems nicht grundsätzlich von dem anderer Systeme abweicht, müßten wir in der Lage sein, für irgendein chemisch reagierendes System S als Funktion der Zeit t und damit dS/dt , also die Geschwindigkeit der Entropieänderung während einer chemischen Reaktion zu bestimmen. Um die Temperatur des Systems konstant zu halten, setzen wir es in einen Thermostaten; es wird also notwendig sein, den Wärmefluß aus dem System heraus (oder in das System hinein) während der Reaktion zu berücksichtigen. Für die differentielle Änderung der Entropie gilt daher:

$$dS = d_i S + d_e S \quad [9.32]$$

Hierin berücksichtigt der Ausdruck $d_i S$ die auf die chemische Veränderung des Systems zurückzuführende innere Entropieänderung, der Ausdruck $d_e S$ die Änderung durch die von außen ins System fließende Entropie.

25. Die ONSAGERSche Methode

Die Ausdehnung der Thermodynamik auf irreversible Vorgänge begann mit den theoretischen Untersuchungen der thermoelektrischen Phänomene in Metallen durch WILLIAM THOMSON (KELVIN, 1854–1857). Er stellte fest, daß zwei irreversible thermische Effekte, nämlich die Entwicklung der JOULEschen Wärme ($I^2 R$) und die Wärmeleitung, zusammen mit zwei reversiblen Vorgängen auftraten, nämlich der PELTIERSchen Wärmeübertragung an der Verbindungsstelle und der mit dem Stromfluß zusammenhängenden Thomsonschen Wärme. Bei einer Umkehr der Stromrichtung erfahren die beiden letzteren Effekte eine Vorzeichenumkehrung. Thomson behandelte die reversiblen unter Vernachlässigung der gleich-

zeitig ablaufenden irreversiblen Vorgänge. Trotz der offensichtlich ungerechtfertigten theoretischen Grundlage ließen sich die Ergebnisse dieser Analyse (Gleichungen für Thermoelemente*) durch das Experiment bestätigen. EASTMAN und WAGNER wendeten eine ähnliche Methode auf die Thermodiffusion an. Bei der Weiterführung dieser Arbeiten wurde die Entscheidung jedoch immer schwieriger, welche Phänomene »reversibel« genannt werden konnten und welche »irreversibel« waren; die Theorien wurden mehr spekulativ und weniger überzeugend. Eine angemessene Formulierung der Thermodynamik irreversibler Prozesse wurde erst durch ONSAGER 1931 geliefert. Diese Theorie wurde noch durch CASIMIR verfeinert und bildet bis zum heutigen Tage die Basis für dieses Gebiet. Die Onsagersche Theorie läßt sich in den folgenden Feststellungen zusammenfassen:

- (1) Die Thermodynamik irreversibler Vorgänge beruht auf dem *Prinzip der mikroskopischen (molekularen) Reversibilität*: Unter Gleichgewichtsbedingungen finden ein beliebiger Prozeß und seine Umkehrung im Mittel mit derselben Geschwindigkeit statt.
- (2) Man kann *thermodynamische Bewegungsgleichungen* für verschiedene Transportvorgänge formulieren. In diesen Gleichungen sind die *Fließgeschwindigkeiten* (oder *Flüsse*) proportional einer thermodynamischen Kraft**.

Diese lineare Proportionalität zwischen Flüssen und Kräften ist eine wichtige Begrenzung für den Gültigkeitsbereich der Theorie. In einigen Fällen, z. B. beim Wärmefluß, ist der Fluß über einen weiten Bereich proportional der Kraft, hier also dem Temperaturgradienten. In anderen Fällen, z. B. bei chemischen Reaktionen, gilt die lineare Proportionalität nur für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht.

Die allgemeine Form der Bewegungsgleichungen für zwei Flüsse J_1 und J_2 lautet:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \end{aligned} \quad [9.33]$$

J_1 mag z. B. den Wärmefluß und J_2 den Materialfluß bedeuten; X_1 wäre dann der Temperaturgradient und X_2 eine für die Diffusion verantwortliche thermodynamische Kraft, in Abwesenheit äußerer Kräfte z. B. der Gradient des chemischen Potentials. Die Koeffizienten L_{ij} nennt man die *phänomenologischen Koeffizienten*. Die Größen L_{ii} sind die *direkten Koeffizienten*, welche den Fluß irgendeiner Quantität als Kraft ausdrücken, die wiederum zum Gradienten einer intensiven Größe für die Quantität in Beziehung steht***. Die gekreuzten Terme L_{ij} geben

* Vgl. ZEMANSKY, *Heat and Thermodynamics*, McGraw Hill, New York 1969.

** Die für die irreversible Thermodynamik definierten Kräfte sind keine Newtonschen Kräfte, da sie gewöhnlich nicht mit Beschleunigungen verknüpft sind.

*** Das Produkt aus einem Fluß und seiner konjugierten Kraft muß die Dimension der Geschwindigkeit der Entropiezunahme haben.

den Fluß einer Quantität in Richtung des Gradienten einer intensiven Größe wieder, der mit dieser Quantität nicht in direkter Beziehung steht. So wird z. B. in [9.33] der von einem Temperaturgefälle verursachte Materiefluß durch L_{21} bestimmt; der von einem Gradienten im chemischen Potential verursachte Wärme- fluß wird bestimmt durch L_{12} .

ONSAGER hat gezeigt, daß bei geeigneter Wahl der Flüsse und Kräfte stets $L_{21} = L_{12}$ ist, oder allgemein:

$$L_{ij} = L_{ji}$$

[9.34]

Unter »geeigneter Wahl« versteht man, daß $J = dF/dt$ ist; hierin ist F eine *Zu- standsfunktion*. [9.34] nennt man die *Onsagersche Reziprozitätsbeziehung*. Die Ab- leitung dieser Beziehung beruht auf dem Prinzip der mikroskopischen Reversibili- tät und auf der Anwendung der statistischen Mechanik auf Zustände *in der Nähe des Gleichgewichts*. Das Onsagersche Theorem wurde experimentell an einer Viel- zahl von Systemen bestätigt, die zum Teil beträchtlich vom Gleichgewicht ab- wichen. Es kann also mit einiger Zuversicht, wenngleich nicht kritiklos, ange- wandt werden*.

Tab. 9.4 zeigt einige Beispiele für generalisierte Kräfte und Flüsse bei wichtigen irreversiblen Vorgängen.

Vorgang	Generalisierte Kraft X	Generalisierter Fluß J	Beziehung zwischen konventionellen und phänomenologischen Koeffizienten
Chemische Reaktion $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$	Affinität $\mathfrak{A} = -\sum \nu_i \mu_i$	$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$	$L = k_1 c_A^{\text{eq}}/RT^{**}$
Wärmeleitung	$-T^{-2} \text{ grad } T$	w (Geschwindigkeit des Energieflusses/ Flächeneinheit)	$L_{11} = \lambda T^2$
Binäre Diffusion	$-\text{grad } \mu_i$	J_i (Geschwindig- keit des Materie- flusses/Flächen- einheit)	$D = L(\partial\mu/\partial c)^{***}$
Elektrische Leit- fähigkeit eines binären Elektrolyten	$-\text{grad } \Phi$	i (Stromdichte)	$\frac{\kappa}{F^2} = z_1^2 L_{11} + 2z_1 z_2 L_{12} + z_2^2 L_{22}$

Tab. 9.4 Beispiele für generalisierte Kräfte und Flüsse bei irreversiblen Vorgängen.

* D. G. MILLER, *Chem. Rev.* 60 (1960) 15.

** Diese Gleichung gilt nur in der Nähe des Gleichgewichts.

*** Hierbei ist zu beachten, daß in einem binären Diffusionssystem keine gekreuzten Terme auftreten (s. S. 177f.).

Einige der wertvollsten Anwendungen der Ungleichgewichtsthermodynamik gilt Systemen, in denen zwei oder mehr Kräfte zu gleicher Zeit wirksam sind. Wenn $L_{ij} \neq 0$ ist, treten *gekreuzte Effekte* bei den beobachteten Phänomenen auf. Es gibt ein wichtiges, allgemeines Prinzip, das eine hinreichende Bedingung für den Grenzfall $L_{ij} = 0$ liefert, also für den Fall, daß eine Kraft X_i keinen Fluß J_i hervorrufen kann (keine Kopplung zwischen den beiden Vorgängen). Dieses Prinzip kann man nach PIERRE CURIE für isotrope Systeme folgendermaßen formulieren: *Größen, deren Tensorstufen sich um eine ungerade Zahl unterscheiden, können nicht in Wechselwirkung treten.*

Ein gutes Beispiel für das CURIESCHE Prinzip ist die chemische Affinität. Diese besitzt keine Richtungseigenschaften, ist also eine skalare Größe (Tensor nullter Stufe); sie kann keinen gerichteten Fluß an Wärme, Elektrizität oder Materie hervorrufen. Alle diese Flüsse haben vektorielle Eigenschaften (Tensoren erster Stufe). Da in diesem Falle $L_{ij} = 0$ ist, folgt aus der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehung, daß auch $L_{ji} = 0$ ist. Hiernach kann eine gerichtete Kraft, z. B. ein Temperaturgradient, nicht von einer skalaren Größe, z. B. einer Reaktionsgeschwindigkeit, hervorgerufen werden.

Wenn allerdings der Raum, in welchem die Flüsse auftreten, anisotrop ist, muß die Affinität \mathfrak{A} nicht notwendigerweise ein Skalar sein. In einer Zellmembran z. B. können Reaktionsgeschwindigkeit und Stofftransport gekoppelt sein, so beim Transport von Na^+ -Ionen, der mit der Hydrolyse von ATP verknüpft ist.

26. Entropievermehrung in Ungleichgewichtssystemen

Die Berechnung der Entropievermehrung in einem System, das sich irreversibel verändert, spielt eine wichtige Rolle in der Ungleichgewichtsthermodynamik. Die Entropiezunahme in einem chemisch reagierenden System ($T, P = \text{const}$) läßt sich folgendermaßen berechnen. Es war:

$$dS = d_i S + d_e S \quad [9.32]$$

Da Wärme reversibel übertragen werden kann, gilt außerdem nach [9.31]:

$$d_e S = dq_{rev}/T = \frac{dU + PdV}{T}$$

und

$$d_i S = \frac{TdS - dU - PdV}{T} = -\frac{1}{T} \sum \mu_i dn_i \quad [9.35]$$

Für die Änderung der Laufzahl ξ einer chemischen Reaktion gilt nach [8.3]:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Hiermit erhalten wir aus [9.35] ($\dot{S} \triangleq$ Geschwindigkeit der Entropiezunahme):

$$\dot{S} \equiv \frac{d_i S}{dt} = - \frac{1}{T} \cdot \frac{d\xi}{dt} \sum v_i \mu_i \quad [9.36]$$

Hierin sind v_i die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsgleichung. Für die Affinität einer chemischen Reaktion gilt:

$$\mathfrak{A} = -\Delta G = -\sum v_i \mu_i$$

Mit [9.36] erhalten wir dann:

$$\frac{T}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \frac{\mathfrak{A}}{V} = v \mathfrak{A} \quad [9.37]$$

In diesem Fall ist der generalisierte Fluß J die Reaktionsgeschwindigkeit $v = d\xi/dt$ je Volumeneinheit; die generalisierte Kraft X ist die Affinität \mathfrak{A} . Aus [9.37] dürfen wir allerdings nicht folgern, daß v stets eine lineare Funktion von \mathfrak{A} ist; [9.37] gilt streng nur in der Nähe des Gleichgewichts.

27. Stationäre Zustände

Wir haben schon mehrere Beispiele für stationäre Ungleichgewichtszustände diskutiert, die in Systemen mit dissipativen Prozessen vorkommen. In einem *Gleichgewichtszustand* ist die Geschwindigkeit der Entropiezunahme $\dot{S} = 0$. Im Vergleich hierzu hat \dot{S} bei einem *stationären Ungleichgewichtszustand* den kleinsten Wert, der mit den Beschränkungen verträglich ist, die dem System von außen auferlegt wurden. Dieses Theorem dürfte wohl zum erstenmal von PRIGOGINE (1947) abgeleitet worden sein. Es gilt jedoch nur, wenn die phänomenologischen Gleichungen linear, die Koeffizienten L_{ij} konstant und die Onsagersche Reziprozitätsbeziehung gültig sind. Solche stationären Ungleichgewichtszustände sind selbststabilisierend im Hinblick auf kleine Störungen der Variablen, die das System definieren.

Zum Beweis dieses Theorems* wollen wir ein System betrachten, in dem Materie und Energie zwischen zwei Phasen von verschiedener Temperatur übertragen werden. Die phänomenologischen Gesetze sind

$$\begin{aligned} J_e &= L_{11} X_e + L_{12} X_m \\ J_m &= L_{21} X_e + L_{22} X_m \end{aligned} \quad [9.38]$$

Hierin bedeuten J_e und J_m die Flüsse von Energie und Materie. Für die Geschwin-

* Dieser Beweis läßt sich auch allgemein führen.

digkeit der Entropiezunahme gilt:

$$\frac{d_i S}{dT} = J_e X_e + J_m X_m > 0 \quad [9.39]$$

Unter Verwendung von [9.38] erhalten wir:

$$\frac{d_i S}{dt} = L_{11} X_e^2 + 2L_{21} X_e X_m + L_{22} X_m^2 > 0 \quad [9.40]$$

Die partielle Ableitung von [9.40] nach X_m bei konstantem X_e liefert:

$$\frac{\partial}{\partial X_m} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 2(L_{21} X_e + L_{22} X_m) = 2J_m$$

Wenn aber $\frac{\partial}{\partial X_m} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 0$ wird, die Geschwindigkeit der Entropiezunahme sich also in einem Minimum* befindet, dann muß auch $J_m = 0$ sein. Dies ist genau die Bedingung für den stationären Zustand:

$$J_m = 0 = L_{21} X_e + L_{22} X_m$$

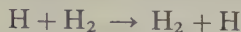
In einem solchen System fließt Wärme, jedoch keine Materie, von einer Phase zur anderen. Wir werden hier nicht den Beweis dafür erbringen, daß der stationäre Zustand gegenüber kleinen Störungen stabil ist. Prigogine hat gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Entropiezunahme (\dot{S}) als Resultat irgendeines irreversiblen Vorgangs in einem System nur abnehmen kann. Wenn also das System einmal einen stationären Zustand erreicht hat, dann kann es nicht durch irgendeinen spontanen, irreversiblen Prozeß wieder gestört werden.

28. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die ARRHENIUSSCHE Aktivierungsenergie

Wir verlassen nun den Gegenstand der klassisch-chemischen Kinetik und wenden uns dem zu, was man die *Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten* (Theorie der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen) nennt. Das Ziel einer solchen Theorie bestünde in der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten irgendeiner Elementarreaktion aus der Struktur der reagierenden Molekeln und aus den Eigenschaften des Mediums, in dem diese Molekeln re-

* Da $d_i S/dt$ in [9.40] ein positiver, begrenzter, quadratischer Ausdruck ist, muß die Extrembedingung ein Minimum und nicht ein Maximum oder ein Wendepunkt sein.

agieren. Dies ist nun allerdings eine Aufgabe, deren Lösung noch jenseits unserer heutigen Möglichkeiten liegt. Immerhin wurde der erste Schritt mit der Berechnung der denkbar einfachsten Reaktion getan:



Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit war der wichtigste Schlüssel zur Theorie dieser Vorgänge. Die VAN'T-HOFFsche Gleichung für den Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten ist, wie wir gesehen haben, $(d \ln K/dT) = (\Delta H/RT^2)$; das Massenwirkungsgesetz andererseits stellt eine Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten und einem Verhältnis von Geschwindigkeitskonstanten her: $K = k/k'$. ARRHENIUS zeigte nun 1889, daß sich unter Berücksichtigung dieser beiden Beziehungen eine plausible Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erhalten läßt:

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad [9.41]$$

ARRHENIUS nannte die Größe E_a die *Aktivierungsenergie** der Reaktion. Wenn E_a nicht selbst eine Temperaturfunktion ist, erhalten wir durch Integration von [9.41]

$$\ln k' = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad [9.42]$$

Hierin ist $\ln A$ die Integrationskonstante. Durch Entlogarithmieren erhält man:

$$k' = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad [9.43]$$

Dies ist die berühmte *ARRHENIUSsche Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante*. Sie zeigt uns, daß die Molekeln eine bestimmte kritische Energie E_a besitzen müssen, bevor sie reagieren können. Der Häufigkeitsfaktor A stellt die für die jeweils betrachtete Reaktion maximal mögliche Geschwindigkeitskonstante dar, die sich ergäbe, wenn jeder Molekelzusammenstoß zu einer chemischen Umsetzung führen würde. Der Exponentialausdruck (BOLTZMANNScher Faktor) bedeutet nach der kinetischen Theorie den Bruchteil jener Molekelzusammenstöße, bei denen die gesamte Stoßenergie den Betrag der Aktivierungsenergie übersteigt. Das Produkt aus beiden Größen ist also gleich der Zahl der Stöße, die zu einer chemischen Umsetzung führen.

Nach [9.42] sind $\ln k'$ und T umgekehrt proportional. Wenn man also den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten einer beliebigen Reaktion gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur abträgt, müßte eine Gerade ent-

* M. MENZINGER, R. L. WOLFGANG, *Bedeutung und Anwendung der Arrhenius-Aktivierungsenergie*; Angew. Chem. 81 (1969) 446... 52.

stehen. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde für eine große Zahl experimentell bestimmter Geschwindigkeitskonstanten bestätigt. Abb. 9.16 zeigt die Ergebnisse von BODENSTEIN am Iodwasserstoffgleichgewicht. (Wir werden später sehen, daß die Arrheniusgleichung die Temperaturabhängigkeit von k' nur angenähert wiedergibt.)

Wir hatten die Aktivierungsenergie schon einmal (Abb. 9.2) als Potentialberg dargestellt, dessen Gipfel den aktivierten Zustand darstellt. Hiernach war die Reaktionsenthalpie gleich der Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der Hin- und der Rückreaktion

$$\Delta H = \overrightarrow{E}_a - \overleftarrow{E}_a \quad [9.44]$$

Durch Änderung der Reaktionstemperatur läßt sich auch die Durchschnittsenergie der reagierenden Stoffe und damit auch die MAXWELL-BOLTZMANNsche Energieverteilung der Molekeln ändern.

In den letzten Jahren wurden experimentelle Methoden zur Erzeugung von Molekularstrahlen entwickelt, in denen die Molekeln nahezu dieselbe kinetische Energie besitzen. Durch diese außerordentlich wichtige Methode war es möglich, von der wenig ergiebigen Verteilungsfunktion loszukommen und die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten mit einer verbesserten Methodik zu überprüfen. Hierauf werden wir noch zurückkommen (S. 475 ff.).

29. Stoßtheorie der Gasreaktionen

Reaktionsgeschwindigkeiten wurden an Gasen, Flüssigkeiten, festen Lösungen sowie in Phasengrenzflächen gemessen. Homogene Reaktionen in flüssigen Lösungen wurden am eingehendsten untersucht, da sie von großer praktischer Be-

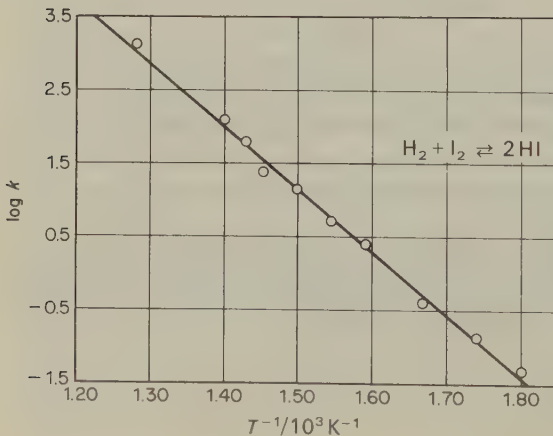


Abb. 9.16 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von Iodwasserstoff; Anwendbarkeit der Arrhenius-Gleichung.

deutung sind und gewöhnlich nur einfache Methoden erfordern. Im Hinblick auf eine theoretische Deutung haben sie jedoch den Nachteil, daß sich die statistische Mechanik flüssiger Lösungen immer noch in einem recht primitiven Entwicklungszustand befindet, mindestens in bezug auf die hohen Anforderungen bei quantitativen Berechnungen von Geschwindigkeitskonstanten. Homogene Gasreaktionen bereiten zwar größere experimentelle Schwierigkeiten, lassen sich aber eher mit unseren theoretischen Methoden in Einklang bringen. Die statistische Mechanik und die kinetische Theorie der Gase wurden schon bis zu einem Punkt entwickelt, an dem es in einigen Fällen möglich ist, die Geschwindigkeitskonstanten aus molekularen Eigenschaften zu berechnen.

Die ersten Theorien über Gasreaktionen beruhen auf der kinetischen Theorie der Gase. Sie postulierten, daß beim Zusammenstoßen der Gasmolekeln gelegentlich eine Umorientierung der chemischen Bindungen auftritt, so daß neue Molekeln entstehen können. Hieraus ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit als die Zahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit (Frequenzfaktor), multipliziert mit dem Bruchteil der erfolgreichen Kollisionen.

In der kinetischen Theorie der Gase hatten wir die Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen Gasmolekeln auf der Basis eines Modells berechnet, das die Molekeln wie starre Kugeln behandelt. Für diesen Fall kann keine Wechselwirkung zwischen den Molekeln eintreten, bevor sich die Mittelpunkte der Kugeln auf einen Abstand von $\frac{d_1 + d_2}{2}$ genähert haben. In diesem Augenblick stoßen die Molekeln

elastisch zusammen und prallen wieder mit Geschwindigkeiten auseinander, die aus dem Gesetz der Erhaltung der Translationsenergie und des Impulses berechnet werden können. Ein solcher idealisierter Vorgang kann auch nicht annähernd das wirkliche Geschehen während eines reaktiven Zusammenstoßes zwischen zwei Gasmolekeln wiedergeben, bei dem chemische Bindungen gelöst, gebildet oder umorientiert werden. Es ist also kaum verwunderlich, daß sich das Modell elastischer Zusammenstöße zwischen starren Kugeln nur als eine »nullte« Näherung für die komplexen Vorgänge während eines reaktiven Stoßes erweist.

Eine bequeme und dennoch präzise Art zur Beschreibung der Ergebnisse eines Stoßprozesses besteht in der Definierung eines *Stoßquerschnitts* σ - welches Modell auch immer wir unserer Stoßtheorie zugrunde legen. Ein Stoßquerschnitt ist ein Maß für die *Wahrscheinlichkeit* eines bestimmten Stoßvorganges. Dies verdeutlicht Abb. 9.17; sie zeigt eine ebene Fläche \mathcal{A}_0 mit runden Zielscheiben. Wenn wir eine Kugel senkrecht auf diese Fläche schießen, ist die Trefferwahrscheinlichkeit gleich dem Verhältnis der Fläche der Zielscheiben zur Gesamtfläche dieser Ebene:

$$W = \mathcal{A} / \mathcal{A}_0$$

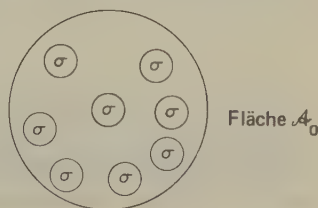


Abb. 9.17 Modell für die Trefferwahrscheinlichkeit $W = \mathcal{A} / \mathcal{A}_0$. Die Gesamtfläche \mathcal{A}_0 enthält N kreisförmige Zielscheiben, jede von der Fläche σ (σ = Stoßquerschnitt). Es ist $\mathcal{A} = \Sigma \sigma$.

Wenn wir die Zahl der Zielscheiben je Flächeneinheit mit N bezeichnen, ist $\mathcal{A} = N\sigma \mathcal{A}_0$ und

$$W = N\sigma \quad [9.45]$$

σ hat also die Dimension einer Fläche, die nach der Multiplikation mit N als Wahrscheinlichkeit W eine Zahl zwischen 0 und 1 liefert.

Abb. 9.18 zeigt einen Molekularstrahl, der auf ein Streuzentrum trifft. Wir können uns dieses Zentrum als eine ruhende Molekel vorstellen, auf die die bewegten Molekeln mit einer Relativgeschwindigkeit v auftreffen. Der Streuvorgang hängt von einer Größe b ab, die man den *Stoßparameter* nennt. Hierunter versteht man die größte Annäherung der Bahn des auftreffenden Teilchens an das Streuzentrum; zur Bestimmung des Stoßparameters wird die Teilchenbahn in der ursprünglichen Richtung linear verlängert. Die Linien in der Abbildung geben einen Ausschnitt aus dem auftreffenden Molekularstrahl wieder, definiert durch Stoßparameter zwischen b und $b + db$. Wir wollen nun annehmen, daß das Streuzentrum nur durch zentrale Kräfte auf die Teilchen des Molekularstrahls wirkt, also durch eine potentielle Wechselwirkungsenergie $U(r)$, die nur vom Abstand zwischen den auftreffenden Teilchen und dem Streuzentrum abhängt. In diesem Fall hat die Summe der Teilchenbahnen für einen bestimmten Wert von b eine zylindrische Symmetrie um die Achse $b = 0$. Der abgelenkte Teil des Molekularstrahls kann also durch zwei Parameter charakterisiert werden: den kleinsten Abstand r_0 und einen Ablenkungswinkel θ . Ankommende Molekeln mit Stoßparametern zwischen b und $b + db$ werden also unter Winkeln von θ und $\theta + d\theta$ abgelenkt.

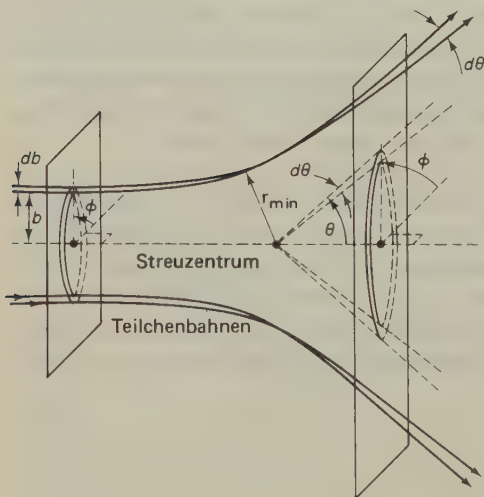


Abb. 9.18 Ablenkung von Teilchenbahnen durch ein Streuzentrum. Die Abbildung illustriert die Beziehung zwischen dem Winkel θ , dem Stoßparameter b und der Zylindersymmetrie eines Satzes von Teilchenbahnen mit gleichen Werten von b , bezogen auf die gerade Linie für $b = 0$. Die stärkste Annäherung dieser Bahnen an das Streuzentrum ist r_0 . [Nach einem Aufsatz von E. F. Greene und A. Kuppermann, *J. Chem. Ed.* 45 (1968) 361. Dieser stellt zugleich eine ausgezeichnete Einführung in die Verwendung von Reaktionsquerschnitten bei der chemischen Kinetik dar.]

Jeder Zusammenstoß, bei dem $\theta \neq 0$ ist, entspricht einer Ablenkung des ankommenden Strahls. Wir definieren daher einen differentiellen Stoßquerschnitt als:

$$d\sigma = 2\pi b(\theta)db \quad [9.46]$$

Der Gesamtstoßquerschnitt ist dann:

$$\sigma = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} 2\pi b(\theta)db \quad [9.47]$$

Hierbei gehört b_{\max} zu $\theta = 0$ und b_{\min} zu $\theta = \pi$.

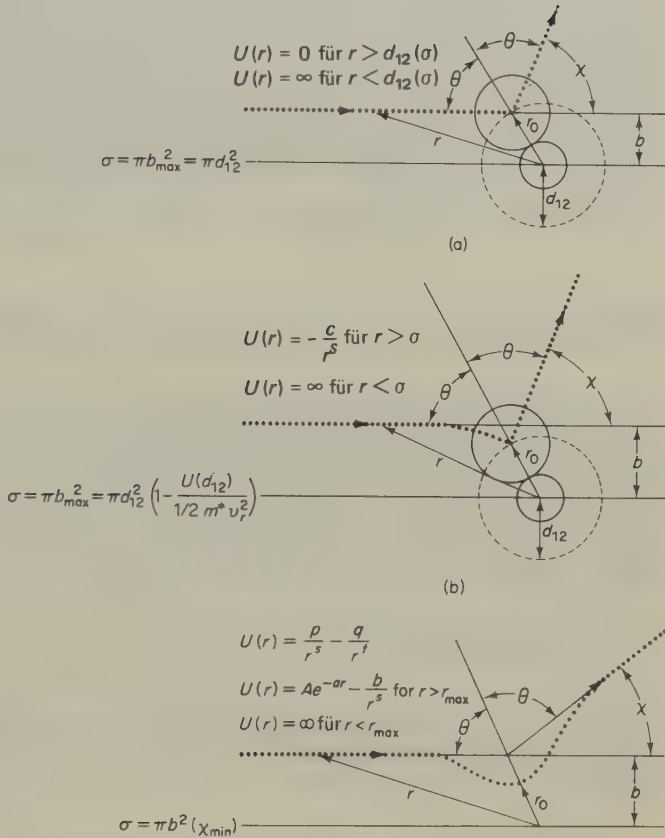


Abb. 9.19 Molekelbahnen für drei verschiedene Modelle molekularer Zusammenstöße. (a) Starre Kugeln, elastischer Stoß; (b) starre Kugeln, elastischer Stoß mit überlagerten, schwachen, zentralen Anziehungskräften; (c) Molekeln mit zentralen, begrenzten Anziehungs- und Abstoßungskräften.

Abb. 9.19 zeigt für drei verschiedene Modelle den Stoßverlauf und die Funktion der intermolekularen potentiellen Energie. Die zentrale Molekel befinde sich wieder in Ruhe, die stoßende Molekel nähere sich mit ihrer ursprünglichen Relativgeschwindigkeit.

Beim Fall *a* wurde das schon im Abschnitt 4-22 diskutierte Modell starrer Kugeln verwendet. Hierbei ist $d_{\min} = 0$ und $d_{\max} = d_{12}$, dem Stoßdurchmesser der starren Kugeln. Mit [9.47] erhalten wir also $\sigma = \pi d_{12}^2$ (vgl. S. 174 ff.).

Fall *b* sieht ebenfalls starre Kugeln vor, die sich jedoch gegenseitig anziehen. Dieses Anziehungspotential bewirkt die Ablenkung der ankommenden Molekeln in Richtung auf die Zielmolekel. Der Stoßquerschnitt wird also etwas vergrößert, da die starren Kugelmolekeln miteinander in Berührung kommen können, auch wenn der Stoßparameter $> d_{12}$ ist; die Funktion $U(d_{12})$ ist negativ.

Beim Fall *c* werden Anziehungs- und Abstoßungspotentiale vom LENNARD-JONES-Typ berücksichtigt. Hier kommen wir zu keiner einfachen Funktion für σ ; der Zahlenwert dieser Größe kann je nach den relativen Werten für die Anziehungs- oder Abstoßungsterme im Potentialausdruck größer oder kleiner als jener sein, den man für den Fall starrer Kugeln berechnet. Es ist jedoch mit Hilfe eines Computers möglich, für jeden Satz von Parametern die Teilchenbahnen bei einem Stoßvorgang zu berechnen.

30. Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsquerschnitte

Wir können das Konzept eines Stoßquerschnitts erweitern und einen Reaktionsquerschnitt definieren, der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Reaktion während eines bestimmten Stoßvorganges darstellt. Wir wollen wieder die Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ betrachten für den Fall, daß die Molekel A sich der Molekel B mit der Relativgeschwindigkeit v nähert. Für die Reaktionsgeschwindigkeit in einem bestimmten reagierenden Volumen gilt:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \sigma_r(v) v C_A C_B \quad [9.48]$$

Hierin bedeuten C_A und C_B die Zahl der Molekeln A und B in der Volumeneinheit und σ_r den *Reaktionsquerschnitt*. Es ist $-(dC_A/dt) = k_2 C_A C_B$; wir können also schreiben:

$$k_2(v) = v \sigma_r(v) \quad [9.49]$$

Hierin ist $k_2(v)$ die Geschwindigkeitskonstante für einen bimolekularen Prozeß zwischen Molekeln mit einem bestimmten Wert v für die Relativgeschwindigkeit. Solche Wirkungsquerschnitte werden bei der Betrachtung von Kernreaktionen schon lange verwendet, ihre Anwendung auf chemische Reaktionen ist jedoch noch jung. Zur Untersuchung einer Kernreaktion lenkt man einen monoenergetischen Teilchenstrahl auf ein Ziel; ermittelt werden soll die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Kernreaktion bei einem Zusammenstoß, dessen Stoßenergie bekannt ist. Bei chemischen Reaktionen mußten wir uns zunächst mit einer Reaktionsgeschwin-

digkeit zufrieden geben, die ein Mittel darstellte über all die verschiedenen Arten von Zusammenstößen in einem gasförmigen System; dabei bewegten sich die Molekeln in verschiedenen Richtungen mit Relativgeschwindigkeiten, die dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetz $f(v)$ folgen. In den letzten Jahren wurden Methoden zur Erzeugung *monoenergetischer Molekularstrahlen* entwickelt; hiermit lassen sich chemische Reaktionen beim Zusammenstoß jeweils zweier Molekeln mit definierten Energien und Bewegungsrichtungen studieren. Offensichtlich kann man auf diese Weise sehr viel mehr über Reaktionen erfahren als auf die konventionelle Art, allerdings mit einem ganz erheblich größeren experimentellen Aufwand. Wir sollten also in der Lage sein, die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit in einer Gasmischung durch Mittelung aller Einzelzusammenstöße zu erhalten; jeder Einzelzusammenstoß geht dabei mit seinem besonderen Wirkungsquerschnitt in die Rechnung ein. Auf solche Weise sollte es auch möglich sein, die Ursachen für das Versagen verschiedener vereinfachter Modelle für die Kinetik der jeweiligen Reaktion zu finden.

In Übereinstimmung mit [9.49] schreiben wir nun für die gewöhnliche Reaktionskonstante in einer Gasmischung:

$$k_2 = \int_0^{\infty} f(v) \sigma_r(v) v dv \quad [9.50]$$

Dieser Ausdruck gilt für eine beliebige Verteilung der Relativgeschwindigkeiten, $f(v)$, ob diese nun einer Maxwellverteilung entspricht oder nicht. Er würde also auch für Molekeln gelten, die bei einer photo- oder strahlenchemischen Reaktion erzeugt wurden, oder für Molekeln in einem Strahl mit einer gewissen Geschwindigkeitsverteilung. Die erfolglosen Zusammenstöße sorgen dafür, daß in der Mischung die Maxwellsche Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten aufrechterhalten wird. Zwar werden durch die reaktiven Stöße die energiereichsten Molekeln von einem Ende der Geschwindigkeitsverteilung unaufhörlich »abge-rahmt«; die normale Verteilung wird jedoch durch die sehr viel häufigeren nicht-reaktiven Zusammenstöße der Molekeln untereinander und mit der Gefäßwand rasch wieder hergestellt.

Wenn wir in [9.50] die Relativgeschwindigkeit v durch die relative kinetische Energie $E = \frac{1}{2} \mu v^2$ ersetzen ($\mu \triangleq$ reduzierte Masse der zusammenstoßenden Teilchen, S. 168 f.), erhalten wir

$$k_2 = \frac{1}{\mu} \int_0^{\infty} f(E) \sigma_r(E) dE \quad [9.51]$$

Mit dieser Gleichung können wir k_2 für eine bimolekulare Gasreaktion berechnen, wenn wir das Verteilungsgesetz $f(E)$ und den Reaktionsquerschnitt $\sigma_r(E)$ kennen. Die anschließende Entwicklung der Stoßtheorie besteht in der Berechnung der Ergebnisse bei der Anwendung verschiedener Modelle auf jeden dieser Faktoren.

31. Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten aus der Stoßtheorie

Bislang haben wir nur wenige quantitative Angaben über den Zusammenhang zwischen dem Reaktionsquerschnitt σ_r und der relativen kinetischen Energie E der zusammenstoßenden Teilchen. Wir wissen jedoch in einer allgemeinen Art, wie die Funktion aussehen muß. Unterhalb eines Schwellenwertes von E_0 ist $\sigma_r = 0$. Oberhalb von E_0 steigt σ_r zu einem Maximum an und fällt danach wieder ab. Dieser Abfall des Reaktionsquerschnitts bei hohen Energien wird verständlich, wenn wir die Stoßzeit berücksichtigen. Die Zeit, während der zwei zusammenstoßende Molekeln in unmittelbarer Nachbarschaft sind, wird mit zunehmenden Molekelgeschwindigkeiten immer kürzer; in gleichem Maße nimmt die Reaktionswahrscheinlichkeit ab: Die Umorientierung von Bindungen benötigt eine gewisse Zeit. Abb. 9.20 zeigt die Abhängigkeit des Reaktionsquerschnitts σ_r von E für die Reaktion $T + H_2 \rightarrow HT + H$; ($T \triangleq {}^3H$). Diese Kurve wurde durch KARPLUS et al.* berechnet und gibt zweifellos ein korrektes allgemeines Bild der Funktion $\sigma_r(E)$ für diese Reaktion. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß selbst der Maximalwert von σ_r viel kleiner ist (rund 1/10) als der Reaktionsquerschnitt, der sich aus der Molekelgröße ergäbe.

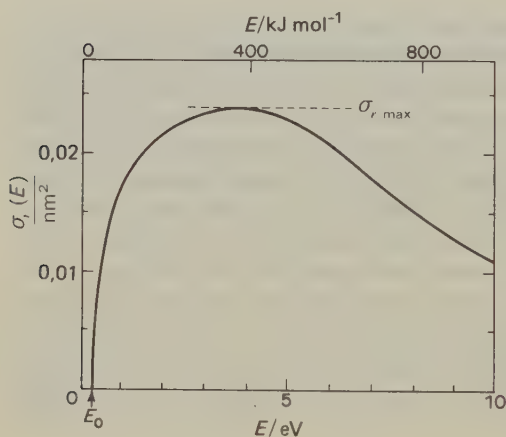


Abb. 9.20 Theoretische Berechnung des Reaktionsquerschnitts für die Reaktion $T + H_2 \rightarrow TH + H$ in Abhängigkeit von der relativen kinetischen Ausgangsenergie E der stoßenden Teilchen.

Bei den meisten Reaktionen ist die kritische Energie $E_0 \gg kT$. (E_0 bezieht sich auf eine Molekel, E_a auf ein Mol.) Eine Aktivierungsenergie von 80 kJ mol^{-1} ist noch recht niedrig; aber selbst bei einer Temperatur von 500 K würde das Verhältnis E_a/RT in diesem Fall immer noch $(80000 \text{ J}/4157 \text{ J}) = 19,24$ betragen. Im thermischen Gleichgewicht wird also nur ein kleiner Bruchteil der Molekeln eine Energie besitzen, die wesentlich größer als kT ist. Dies ergibt sich aus der Be-

* M. KARPLUS, R. N. PORTER und R. D. SHARMA, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3529.

trachtung der MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilung in zwei Freiheitsgraden [4.39] in der folgenden Form:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{1}{RT} e^{-E/RT} \Delta E$$

Mit $\Delta E = 4,2 \text{ kJ}$ bei $E = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $RT = 4,2 \text{ kJ}$ erhalten wir für den Bruchteil der Molekeln, deren Energie größer ist als 80 kJ mol^{-1} :

$$\frac{\Delta N}{N_0} = e^{-19,24} \approx 4,4 \cdot 10^{-9}$$

Dies bedeutet: In einem makroskopischen System bei 500 K haben im Mittel nur etwa 4 von 10^9 Molekeln eine Energie über 80 kJ mol^{-1} . Dieses Ergebnis ist nicht ganz exakt, da wir dN durch ΔN ersetzt haben, statt mit dem Ausdruck:

$$\int_{E_0}^{E_0 + \Delta E} f(E) dE$$

zu rechnen.

Der exponentielle Abfall der Zahl der Molekeln mit $E \gg kT$ ist so steil, daß weit-aus die Mehrzahl aller Molekeln, deren Energie den kritischen Wert E_0 übersteigt, immer noch in unmittelbarer Nähe dieses Grenzbetrages liegt. Um eine experimentelle Auskunft über die Energieabhängigkeit des Reaktionsquerschnitts zu bekommen, können wir uns also nicht auf die Ergebnisse gewöhnlicher kinetischer Untersuchungen bei verschiedenen konstanten Temperaturen verlassen. Stattdessen müssen wir uns eine Methode ausdenken, bei der die reagierenden Molekeln Energien in dem jeweils gewünschten Energiebereich besitzen. Dies gelingt mit der in 9-38 (S. 475) beschriebenen Methode der Molekularstrahlung. Um aus [9.51] eine Geschwindigkeitskonstante zu berechnen, wollen wir zunächst annehmen, daß $f_3(E)$ der gewöhnliche Maxwellausdruck für die molekulare kinetische Energie in den drei Freiheitsgraden der Translation darstelle (abgeleitet aus [4.41]):

$$f_3(E) = \left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2} E \cdot e^{-E/kT} \quad [9.52]$$

Ein etwas unterschiedliches Modell der Stoßtheorie verwendet nur zwei Freiheitsgrade; diese können als die Komponenten der Translation jeder Molekel entlang der Verbindungslinie zwischen den Molekelzentren zur Zeit des Zusammenstoßes betrachtet werden. In anderen Worten: Nur die Geschwindigkeitskomponenten in Richtung eines Totalzusammenstoßes (180°) sind wirksam. Diese Restriktion läßt sich zwar nicht streng beweisen; es ist aber trotzdem interessant, ein solches Modell durchzurechnen. Das für diesen Fall gültige Verteilungsgesetz $f(E)$ beruht auf Geschwindigkeitskomponenten in zwei Dimensionen [4.31]:

$$f_2(E) = \frac{1}{kT} e^{-E/kT} \quad [9.53]$$

Wir können nun eine dieser Verteilungsfunktionen zur Berechnung von k_2 aus [9.51] verwenden; Voraussetzung ist allerdings, daß wir die Funktion $\sigma_r(E)$ kennen oder eine vernünftige Annahme hierüber machen können.

Dem einfachen Modell starrer Kugeln entsprechen die folgenden Funktionen:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= 0 & \text{für } E < E_0 \\ \sigma_r &= \pi d_{12}^2 & \text{für } E > E_0 \end{aligned} \quad [9.54]$$

Unter Verwendung von [9.52] erhalten wir:

$$k_2 = \left(\frac{1}{\pi\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{2}{kT} \right)^{3/2} (\pi d_{12})^2 \int_{E_0}^{\infty} E \cdot e^{-E/kT} dE$$

Integration in den angegebenen Grenzen liefert:

$$k_2 = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} (\pi d_{12}^2) \left(1 + \frac{E_0}{kT} \right) e^{-E_0/kT} \quad [9.55]$$

In ähnlicher Weise erhalten wir aus [9.53] und [9.54]:

$$k_2 = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} (\pi d_{12}^2) e^{-E_0/kT} \quad [9.56]$$

Die mit [9.56] berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind offenbar etwas kleiner als die mit [9.55] berechneten; dies war vorauszusehen, da im ersteren Falle ein Freiheitsgrad weniger zur Aktivierungsenergie beiträgt.

Die nach der allgemeinen Beziehung [9.51] unter Verwendung eines geeigneten Verteilungsgesetzes formulierte Geschwindigkeitskonstante beruht auf dem Konzentrationsmaß Molekeln/Volumeneinheit. Um zur gebräuchlichen *SI*-Einheit für die Geschwindigkeitskonstante von Reaktionen 2. Ordnung, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, zu gelangen, multiplizieren wir k_2 aus [9.51] mit L ($L \triangleq$ Avogadrosche Konstante).

32. Experimentelle Nachprüfung der einfachen Stoßtheorie (Modell starrer Kugeln)

Die einfache Stoßtheorie läßt sich auf mannigfaltige Weise mit experimentellen Ergebnissen vergleichen; am eindeutigsten ist wohl der Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Werten für den Frequenzfaktor A . Die

ARRHENIUSSche Gleichung ist ein empirischer Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_2 \text{ (experimentell)} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad [9.57]$$

Eine theoretische Gleichung wie [9.56] kann in folgender Weise geschrieben werden:

$$k_2 \text{ (theoretisch)} = B(T) \cdot e^{-U_a/RT} \quad [9.58]$$

Wegen der Temperaturfunktion im theoretischen präexponentiellen Faktor müssen wir irgendwelche Terme für die Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit einfügen, bevor wir aus [9.58] einen theoretischen Wert für A erhalten können. Es sei:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT} = U + \theta RT \quad [9.59]$$

In den obigen Gleichungen sind

$$A = B \cdot e^\theta \quad \text{und} \quad \theta = T \frac{d \ln B}{dT}.$$

Diese Beziehungen können dazu verwendet werden, theoretische Werte von k_2 (nach [9.58]) mit experimentellen Werten aus der ARRHENIUSSchen Gleichung [9.57] zu vergleichen.

Eine kritische Untersuchung wurde durch HERSCHBACH et al.* am Beispiel von 12 bimolekularen Reaktionen durchgeführt. Die zur Berechnung der Stoßdurchmesser $d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ nach dem Modell starrer Kugeln berechneten Molekeldurch-

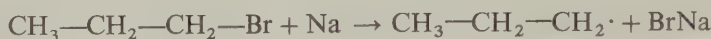
messer d_1 und d_2 wurden aus Elektronenbeugungs- oder spektroskopischen Messungen gewonnen. Hieraus wurde das Molekelvolumen berechnet; der Durchmesser d wurde als der einer Kugel gleichen Volumens angenommen. Tab. 9.5 zeigt das Ergebnis dieser Berechnungen und den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen. Die Tabelle enthält außerdem die Frequenzfaktoren, die nach der später zu diskutierenden *Theorie des Übergangszustandes* berechnet wurden.

Die nach der Stoßtheorie berechneten präexponentiellen Faktoren sind wesentlich größer als die aus experimentellen Messungen erhaltenen. Dieses Versagen des Modells starrer Kugeln wurde schon bald nach der Aufstellung der Stoßtheorie entdeckt. Um die Abweichungen zu erklären, wurde ein *sterischer Faktor* p in den theoretischen Ausdruck eingeführt:

$$k_2 = pB(T)e^{-U_a/RT} \quad [9.60]$$

* D. R. HERSCHBACH, H. S. JOHNSTON, K. S. PITZER, R. E. POWELL, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 736.

Diesem Korrekturfaktor liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Zusammenstöße zwischen den Molekeln nicht die gleiche Wirksamkeit besitzen; vielmehr seien aus geometrischen Gründen einige Stöße wirksamer als die übrigen. So hätte z. B. bei der Reaktion



ein Natriumatom, das auf die Methylgruppe des Propylbromids trifft, wenig Chance für eine Reaktion mit dem Bromatom. So plausibel dies für eine qualitative Betrachtung sein mag, hat das Konzept eines sterischen Faktors doch wenig oder keinen Wert bei der quantitativen Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. Bis heute gibt es keinen vernünftigen Weg zur Berechnung von p aus Molekeleigenschaften. So ist der sterische Faktor p nichts anderes als ein Maß

Reaktion	Aktivierungsenergie kJ mol^{-1}	$\log A \text{ (A/cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$			
		beobachtet	nach der Theorie des Übergangszustandes [9.66]	nach der einfachen Stoßtheorie	Literatur
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	10,5	11,9	11,6	13,7	(a)
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	29,3	12,8	11,1	13,8	(b)
$\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$	43,5	12,2	11,1	13,8	(c)
$\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	132,0	13,1	12,8	13,6	(d)
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	111,0	12,3	12,7	13,6	(e)
$\text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NOCl} + \text{NO}_2$	28,9	11,9	11,9	13,9	(f)
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	103,0	13,0	11,6	13,8	(g)
$\text{NOCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2$	4,6	13,1	12,6	13,8	(h)
$\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$	84,9	12,6	12,1	14,0	(i)
$\text{F}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{FClO}_2 + \text{F}$	35,6	10,5	10,9	13,7	(j)
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	0,0	10,8	10,0	13,4	(k)
$\text{COCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	3,5	14,6	12,3	13,8	(h)

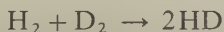
- (a) H. S. JOHNSTON, H. J. CROSBY, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 689
 (b) H. S. JOHNSTON, D. M. YOST, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 386
 (c) R. L. PERRINE, H. S. JOHNSTON, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 2200
 (d) H. S. JOHNSTON, W. A. BONNER, D. J. WILSON, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1002
 (e) M. BODENSTEIN, H. RAMSTETTER, *Z. Physik. Chem.* 100 (1922) 106
 (f) E. C. FREILING, H. S. JOHNSTON, R. A. OGG, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 327
 (g) G. WADDINGTON, R. C. TOLMAN, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 689
 (h) W. G. BURNS, F. S. DAINTON, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 39, 52
 (i) P. G. ASHMORE, J. CHANMUGAN, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 270
 (j) P. J. AYNONENO, J. E. SICRE, H. J. SCHUMACHER, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 756
 (k) G. PORTER, F. J. WRIGHT, *Discussions Faraday Soc.* 14 (1953) 23

Tab. 9.5 Kinetische Parameter für einige bimolekulare Reaktionen.

für das Versagen der einfachen Kollisionstheorie, die ja auf einem viel zu groben Modell für die Abhängigkeit des Reaktionsquerschnitts von der Energie beruht. Wir haben gesehen, daß die nach dieser Stoßtheorie berechneten Geschwindigkeitskonstanten gewöhnlich zu groß sind. Noch schlimmer ist jedoch, daß die *berechneten* präexponentiellen Faktoren *A* alle etwa gleich groß sind. Die Theorie erklärt also in keiner Weise die beträchtlichen Unterschiede in den Werten für *A* aufgrund der unterschiedlichen Struktur der Reaktionsteilnehmer. Hierfür brauchen wir präzisere theoretische Vorstellungen, und wir werden sehen, daß die Theorie des Übergangszustandes nicht nur eine bessere quantitative Übereinstimmung für die theoretischen und experimentellen Werte von *A* bringt, sondern auch eine bessere Erklärung dafür liefert, daß diese Werte für unterschiedliche Molekelarten sehr verschieden sein können.

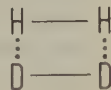
33. Die Reaktion zwischen H-Atomen und H₂-Molekeln

Die Unzulänglichkeit der einfachen Stoßtheorie mag folgendes Bild zeigen: Ein roter Billardball trifft einen grünen. Beide verschwinden im selben Augenblick; dafür fliegen zwei gelbe Bälle auseinander. Mit einer solch simplen Modellvorstellung können wir die komplizierten Veränderungen natürlich nicht deuten, die bei einer tatsächlichen chemischen Reaktion stattfinden. Bei der Reaktion



reagieren die Wasserstoff- und Deuteriummolekeln nicht als starre Kugeln. Wenn wir den Bewegungen der beiden Wasserstoff- und Deuteriumkerne in Zeitlupe folgen könnten, dann würden wir im Verlauf der Reaktion eine allmähliche Umgruppierung beobachten können. Bei der Annäherung der Molekeln bilden sich zunächst schwache, dann zunehmend stärker werdende Bindungen zwischen den H- und D-Atomen; zu gleicher Zeit lockern und weiten sich die Bindungen zwi-

Abb. 9.21 Schema des aktivierten Komplexes für eine bimolekulare 4-Zentren-Reaktion ($\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$).



schen den Atomen gleicher Art. Je näher sich die Molekeln kommen, um so stärker sind diese Effekte. In den meisten Fällen haben die Molekeln nicht genug kinetische Energie, um ihre gegenseitige Abstoßung zu überwinden und die Reaktion zu vollenden. Manchmal reicht die kinetische Energie jedoch aus, und die Molekeln erreichen eine kritische Konfiguration, von der aus die Reaktion unter Bildung von 2HD fortschreitet. Die kritische Konfiguration kann formal als ein quadratischer Komplex gezeichnet werden (Abb. 9.21), in dem die H—H- und

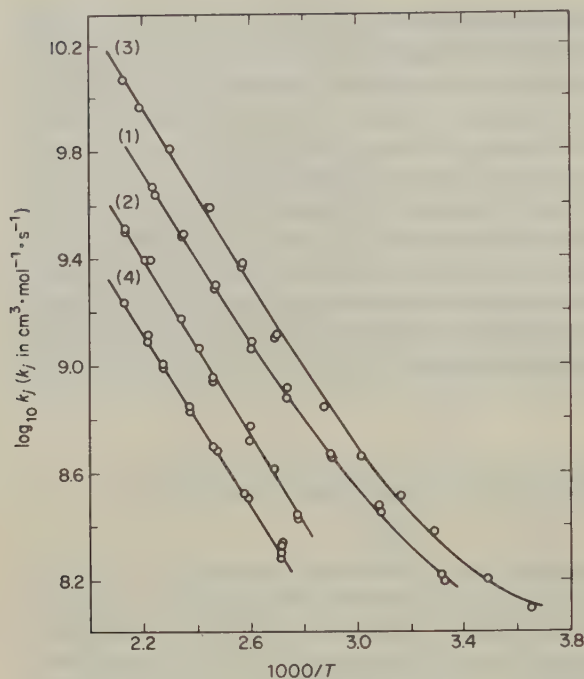


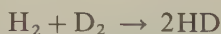
Abb. 9.22 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen

- (1) $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$;
- (2) $\text{D} + \text{D}_2 \rightarrow \text{D}_2 + \text{D}$;
- (3) $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$ und
- (4) $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$

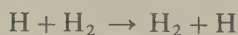
[H. S. Johnston, H. J. Crosby, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 689].

D—D-Bindungen beträchtlich gestreckt und geschwächt sind und sich zugleich schon definierte H—D-Bindungen auszubilden beginnen. Diese Übergangskonfiguration bildet sich, wenn die Gesamtenergie der beiden Molekeln die Aktivierungsenergie der Reaktion übersteigt ($E > E_a$); man nennt sie den *aktivierten Komplex* oder den *Übergangszustand*. Wenn wir den Vorgang einer einzelnen Elementarreaktion bildhaft gleichsetzen mit der Überwindung des Potentialberges durch die beiden Reaktionspartner, dann stellt der aktivierte Komplex die Konfiguration unseres bimolekularen Systems auf dem höchsten Punkt des Potentialwalles dar. (Derselbe aktivierte Komplex bildet sich auch bei der Rückreaktion, nur ist hier eine andere Aktivierungsenergie aufzubringen.)

Eine genaue Berechnung der potentiellen Energie beim Fortschreiten einer Reaktion wurde bis heute nur für 4-Zentren-Austauschreaktionen der folgenden Art

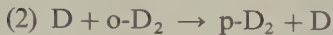
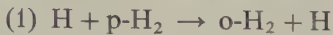


und für 3-Zentren-Reaktionen der Art

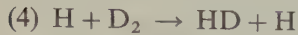
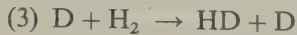


durchgeführt. Die letztere Reaktion kann durch die bei höheren Temperaturen ablaufende Austauschreaktion zwischen atomarem und para- oder ortho-Wasser-

stoff* studiert werden:



Eine andere experimentelle Methode ist die Untersuchung des Isotopenaustausches bei den folgenden Reaktionen:



Analoge Reaktionen lassen sich mit Tritium durchführen. Abb. 9.22 zeigt die für diese Reaktionen an der Universität Toronto erhaltenen Arrheniuskurven.

Eine interessante neue Apparatur für derartige Untersuchungen zeigt Abb. 9.23. Hier werden zur Untersuchung der Reaktion (3) oder (4) H- oder D-Atome in einer elektrischen Entladung erzeugt und anschließend mit molekularem Wasserstoff oder Deuterium gemischt. Die Konzentration an D-Atomen wurde direkt durch die Elektronenspinresonanz (ESR, s. 20-10) bestimmt. Diese Technik läßt sich auf viele Reaktionen mit Atomen anwenden, da diese gewöhnlich ungepaarte Elektronen besitzen und daher einfache und charakteristische ESR-Spektren zeigen. Mit der in Abb. 9.23 gezeigten Versuchsanordnung lassen sich Geschwindigkeitskonstanten zwischen 10^7 und $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ messen.

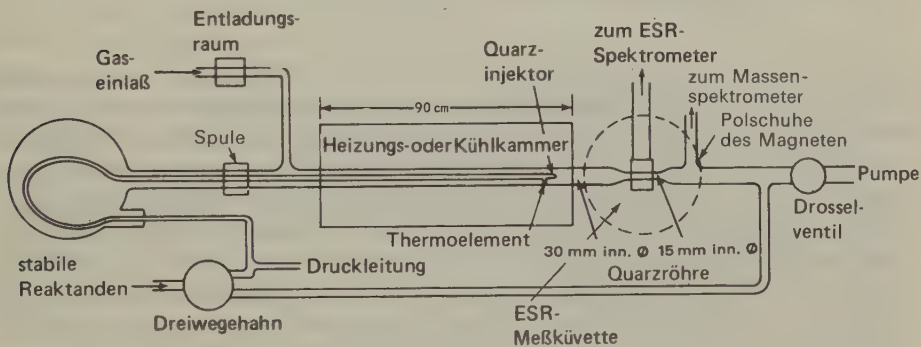


Abb. 9.23 Apparatur für die Untersuchung der Kinetik von Atomreaktionen durch ESR-Messung der Atomkonzentrationen. Anstelle der in dieser Abbildung gezeigten Heizung kann auch eine Kühlkammer verwendet werden, so daß Reaktionen in einem weiten Temperaturbereich studiert werden können. [Applied Physics Laboratory, Johns-Hopkins-Universität, H.S. Johnston, D.M. Yost, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 386].

* Bei homonuklearen zweiatomigen Molekeln mit Kernspins können diese Spins entweder parallel oder antiparallel orientiert sein. Die beiden Zustände sind nicht entartet, besitzen also eine (geringfügig) verschiedene Energie.

Reaktion	E_a kJ mol ⁻¹	$\log A$ (A/cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	Literatur
(1) H + H ₂	36,8	13,68	(c)
(2) D + D ₂	31,9	13,21	(a)
(3) D + H ₂	37,9	14,08	(c)
	31,8	13,64	(b)
(4) H + D ₂	30,5	12,64	(a)
	39,3	13,69	(b)

(a) D. J. LE ROY, B. A. RIDLEY, K. A. QUICKERT, *Disc. Faraday Soc.* 44 (1967) 92

(b) A. A. WESTENBERG, N. DE HAAS, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1393

(c) B. A. RIDLEY, W. R. SCHULZ, D. J. LE ROY, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 3344

Tab. 9.6 Experimentelle Geschwindigkeitsparameter für 3-Zentren-Reaktionen des Wasserstoffs.

Tab. 9.6 zeigt die Arrheniusparameter für diese 3-Zentren-Reaktionen.

Bei der Bestimmung dieser Parameter wurde die Krümmung der Arrheniuskurven bei tiefen Temperaturen vernachlässigt (Abb. 9.22). Diese Krümmung wird auf einen quantenmechanischen *Tunneleffekt* (13-21) zurückgeführt, bei dem ein Wasserstoffatom durch einen Potentialwall (Aktivierungsenergie) hindurchtunnelt, statt ihn zu übersteigen.

34. Die Energiefläche für das System H + H₂

Um zwischen der Zielmolekel und dem auftreffenden Atom besser unterscheiden zu können, stellen wir uns statt des Systems H + H₂ das System D + H₂ vor. Zur Beschreibung der Konfiguration des reagierenden Systems zu einem beliebigen Zeitpunkt brauchen wir drei Raumkoordinaten, die den Atomabstand zwischen H und H, den Abstand zwischen D und dem Mittelpunkt zwischen den beiden H-Atomen sowie den Winkel θ zwischen der H—H-Bindung und dem Mittelpunkt der Bindung in Richtung auf das ankommende D-Atom darstellen. Wenn wir die potentielle Energie dieses Systems als Funktion dieser Koordinaten darstellen wollten, dann müßten wir ein vierdimensionales Diagramm aus diesen drei Raumkoordinaten und der Energie E zeichnen. Da dies nicht möglich ist, wollen wir eine dieser Koordinaten konstant halten und stellen die drei anderen räumlich dar. (Der Rechenaufwand für eine *vollständige* Darstellung des hier betrachteten Systems ist offensichtlich enorm; in der Tat wurde die Rechnung bis jetzt auch noch nicht durchgeführt.)

Glücklicherweise vereinfacht sich das Problem ganz erheblich durch die Tatsache, daß eine bestimmte Annäherungsrichtung des D an das H—H energetisch stark bevorzugt ist: wenn sich nämlich das D dem H—H in Richtung der Verbindungslinie der Zentren nähert, wenn also der Winkel θ 180° beträgt. Eine quantitative

Rechtfertigung für diese Vereinfachung können wir geben, wenn das Ergebnis der Berechnungen der Energiefläche vorliegt.

Der Verlauf der potentiellen Energie bei der oben erwähnten linearen Reaktionskonfiguration stellt den vorteilhaftesten Reaktionsweg dar. In diesem Fall ist E eine Funktion von nur zwei Koordinaten, nämlich den Abständen $D-H$ und $H-H$. Wenn wir diese beiden Abstände in der Ebene aus Abszisse und Ordinate und die Energie auf einer vertikalen Achse hierzu abtragen, erhalten wir die potentielle Energie des Systems als eine gekrümmte Fläche.

Eine solche Berechnung wird überhaupt erst möglich, wenn man die Bewegungen der Atomkerne von denen der Elektronen getrennt behandelt. Die (angenommene) Unabhängigkeit der elektronischen und der Kernbewegungen nennt man die *BORN-OPPENHEIMER-Approximation*. Sie liegt den meisten quantitativen Berechnungen für die Energien molekularer Systeme zugrunde. Wir nehmen zunächst an, daß die Atomkerne in bestimmten Lagen fixiert sind. Dann können wir die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Kernen sowie zwischen den Elektronen untereinander und danach die gesamte elektrostatische Energie einer solchen Wechselwirkung durch die Methoden der molekularen Quantenmechanik berechnen. Diese Gesamtenergie schließt die potentielle Energie der Wechselwirkung der Kern- und Elektronenladungen sowie die potentielle und kinetische Energie der Elektronen ein. Trotzdem ist es üblich geworden, von dieser Energie als der *potentiellen Energie* des Systems zu sprechen. Anschließend bringen wir die Kerne in irgendwelche neue Positionen und wiederholen die Berechnung. Auf diese Weise können wir die potentielle Energie des Systems als Funktion der Lage der Kerne berechnen. Wir können dann den Vorgang so betrachten, als ob sich die Kerne in einem Potentialfeld bewegten, das durch die berechnete Energiefunktion gegeben ist.

Die Vorstellung, daß eine chemische Reaktion durch eine solche Energiefläche dargestellt werden kann, stammt von MARCELLIN*; die erste solche Energiefläche wurde jedoch erst 1931 durch EYRING und POLANYI** berechnet. Mit den damaligen Techniken und Rechenautomaten konnten diese Autoren allerdings keine rein theoretische Berechnung durchführen; sie verließen sich vielmehr auf eine halbempirische Methode, bei der spektroskopische Daten verwendet wurden. Dennoch erwies sich die durch eine Kombination von Rechnung und Intuition konstruierte Energiefläche als im wesentlichen korrekt. Abb. 9.24 zeigt solche Flächen als Zeichnungen dreidimensionaler Modelle.

Wir können auf dieser Fläche den Reaktionsweg als den Weg von der Seite der Ausgangsstoffe zur Seite der Produkte über die Kontur der minimalen potentiellen Energie verfolgen*** (Abb. 9.24b, Abb. 9.25c, strichpunktierte Linie). Wir durchschreiten zunächst ein tiefes Tal ($D + H_2$), ersteigen einen Gebirgspass bis zu einem Sattelpunkt (X), der die lineare Konfiguration des aktivierten Komplexes

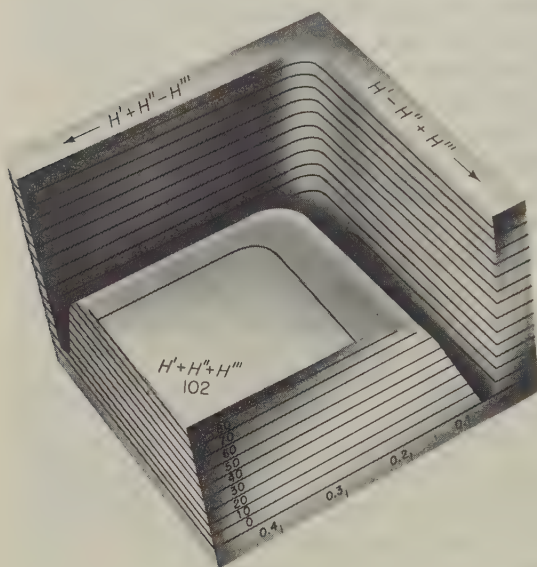
* *Ann. Phys.* 3 (1915) 158.

** H. EYRING, M. POLANYI, *Z. physik. Chem.* B 12 (1931) 279.

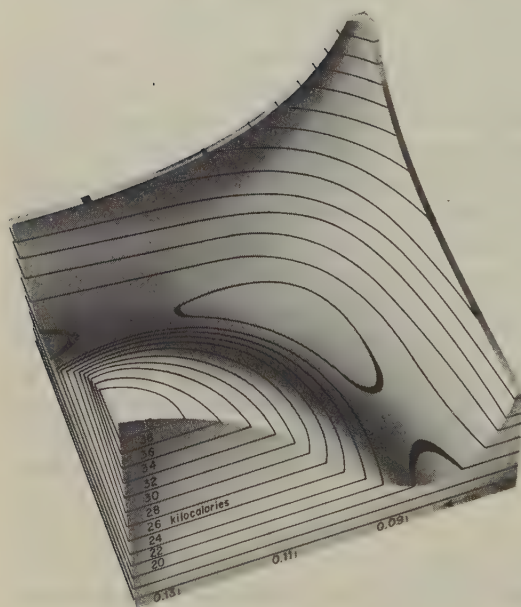
*** Wenn wir die Umwandlung von Schwingungs- in Translationsenergie berücksichtigen, dann ähnelt der Reaktionsweg mehr der Bahn eines Bobschlittens in einer Kurve.

D—H—H darstellt, und steigen auf der anderen Seite wieder in ein tiefes Tal ($\text{DH} + \text{H}$) hinab.

Wir wollen nun den *Reaktionsweg* mit Hilfe einer Konturkarte (Abb. 9.24) etwas



(a)



(b)

Abb. 9.24 (a) Projektion der Fläche der potentiellen Energie für die Reaktion $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$; das zugrunde liegende Modell wurde von Goodeve (1934) nach den von Eyring und Polanyi (1931) berechneten Konturlinien konstruiert. Bei diesem Modell wurden lediglich die Resonanzkräfte berücksichtigt. (b) Vergrößerte Darstellung des Sattelbereichs eines Modells, in welchem sowohl Coulombsche als auch Resonanzkräfte berücksichtigt wurden. (F.H. Johnson, H. Eyring, M.J. Polissar, *The Kinetic Basis of Molecular Biology*, John Wiley, New York 1954)

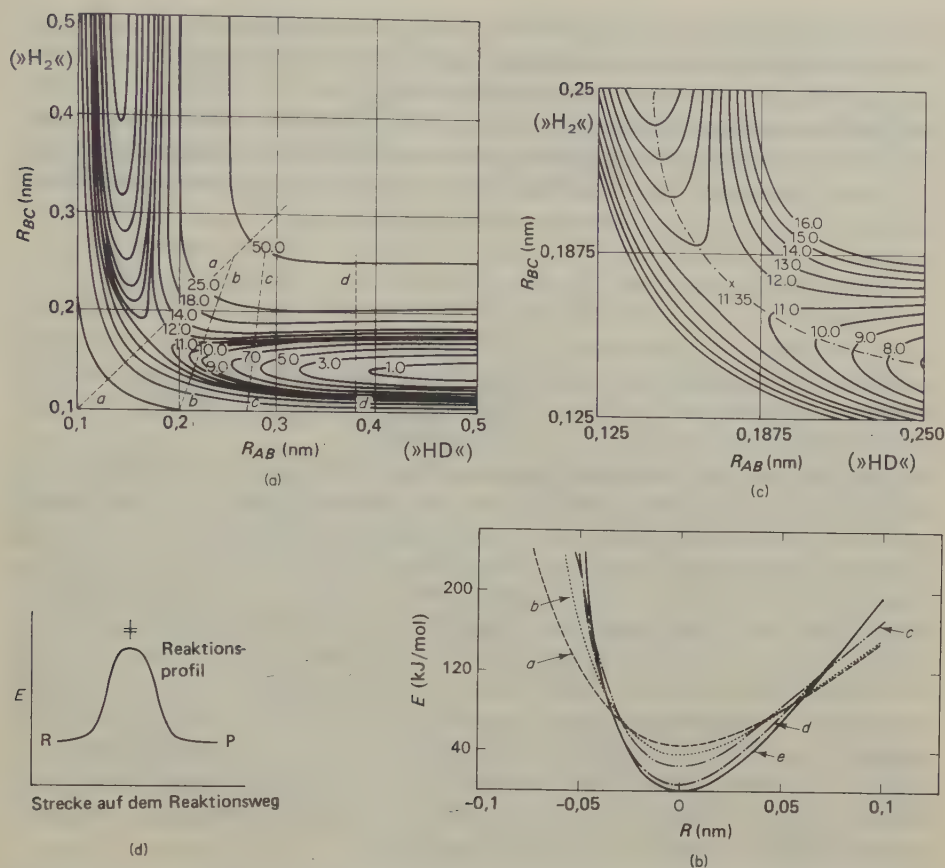


Abb. 9.25 (a) Konturkarte der Energiefläche des linearen H_3 -Systems. Durchgezogene Linien: Schnitte durch verschiedene Energieniveaus (Höhenlinien). Gestrichelte Linien: Schnitte senkrecht zur Papierebene; die zugehörigen Energiekurven zeigt (b). Die Energie ist in kcal/mol relativ zur Energie des Grenzzustandes $H_2 + H$ angegeben. (b) Schnitte durch die Energiefläche des linearen H_3 -Systems senkrecht zum Weg der Minimalenergie. Die Lage der Schnitte *a* ... *d* wird durch die gestrichelten Linien in (a) angegeben; der Schnitt *e* gilt für eine isolierte Wassermolekel. (c) Konturkarte der Energiefläche im Bereich des Sattelpunktes für das lineare H_3 -System; die Energie ist in kJ/mol relativ zum Grenzwert für $H_2 + H$ angegeben. (d) Das Profil der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges.

eingehender betrachten. Diese Karte beruht nicht auf der historischen EYRING-POLANYI-Fläche, sondern auf genauen theoretischen Berechnungen von SHAVITT et al.* für das lineare H_3 -System. Der Anschaulichkeit halber tun wir jedoch weiterhin so, als diskutierten wir das DH_2 -System.

Wir machen zunächst einen Schnitt durch das Diagramm bei $r_2 = 0,38$ nm (Abb. 9.25a, Schnitt *d*, Zustand $H \cdots H-D$) also bei einem $H \cdots H$ -Abstand, der

* I. SHAVITT, R. M. STEVENS, F. L. MINN, M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2700.

hinreichend groß ist, um die D—H-Molekel praktisch unverändert zu lassen. Die zugehörige Kurve der potentiellen Energie (Abb. 9.25b) entspricht dann einfach der »Potentialkurve« für die HD-Molekel (s. 15-4).

Wenn wir uns entlang der strichpunktierten Linie in 9.25c (z. B. von links oben nach rechts unten) durch die Talsohle auf dem Diagramm bewegen (Reaktionsweg), dann sehen die »Ausblicke links und rechts« wie die entsprechenden Querschnitte in 9.25b aus. Die Höhe nimmt bei diesem Weg jedoch allmählich zu und erreicht im Sattelpunkt einen Wert von $47,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Aktivierungsenergie)*.

An diesem Punkt haben wir die Konfiguration des aktivierten Komplexes erreicht; hierfür gilt $r_1 = r_2 = 0,093 \text{ nm}$. Dieser Wert ist beträchtlich größer als der für den normalen Kernabstand der Wasserstoffmolekel ($0,074 \text{ nm}$). Wenn das System diese Konfiguration erreicht hat, kann es entweder durch Abstieg in die jenseitige Potentialsenke in $\text{DH} + \text{H}$ zerfallen oder unter Rückkehr auf demselben Wege die Komponenten $\text{D} + \text{H}_2$ zurückbilden.

Für jede Reaktion gibt es eine bestimmte Konfiguration auf dem Sattelpunkt der potentiellen Energie. Diese Konfiguration von Atomen ähnelt in vieler Hinsicht der einer gewöhnlichen Molekel, mit einer Ausnahme: Sie besitzt keinen stabilen Gleichgewichtszustand. Man nennt diese Konfiguration den *aktivierten Komplex*; seine Eigenschaften kennzeichnet man mit dem Symbol \ddagger . Wir können nun annehmen, daß jede Reaktion in zwei Teilabschnitten verläuft: (1) Die Reaktanden stoßen zusammen und bilden einen aktivierten Komplex. (2) Der aktivierte Komplex zerfällt in die Produkte. Diese beiden Stufen sind natürlich in keiner Weise voneinander zu trennen; dynamisch betrachtet verläuft die Reaktion glatt und kontinuierlich. Wir können jedoch als Übergangszustand des reagierenden Komplexes den höchsten Bereich der Potentialfläche entlang des Reaktionsweges bezeichnen; dieser Weg führt uns vom Tal der Ausgangsstoffe über den Sattelpunkt der potentiellen Energie in das Tal der Produkte.

Bei dieser Diskussion machen wir stets die Annahme, daß der Reaktionsweg kontinuierlich über eine einzelne Potentialfläche führt. In der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten nennt man eine Reaktion, die dieses Kriterium erfüllt, eine *adiabatische Reaktion*. Es ist denkbar, daß unter ungewöhnlichen Umständen der Reaktionsweg von einer Potentialfläche zu einer anderen wechselt. Einen solchen Reaktionstyp nennt man eine *nichtadiabatische Reaktion*. Der hier verwendete Ausdruck »adiabatisch« hat keinerlei Beziehung zu dem in der Thermodynamik verwendeten Ausdruck.

Die zur Berechnung der Energiefläche bei der Annäherung von D und H_2 entlang der Verbindungslinie der Kerne ($\theta = 180^\circ$) verwendete Methode wurde auch zur Berechnung der Potentialfläche bei Annäherung unter anderen Winkeln angewandt. Obwohl die Ergebnisse dieser Berechnungen unsere Unterstellung bestätigen, daß diese anderen Stoßrichtungen weniger bevorzugt sind (weil die Reaktanden einen höheren Potentialwall übersteigen müssen), ist damit noch

* Bei diesem Wert beziehen wir uns auf den für $\text{H} + \text{H}_2$ auf der Grundlage derselben Wellenfunktionen berechneten Wert. Es ist bekannt, daß der berechnete Wert für H_2 im Vergleich zum experimentellen oder dem bei einer exakten Berechnung erhaltenen Wert etwas zu hoch liegt; der korrigierte Wert für die berechnete Aktivierungsenergie liegt bei $37,8 \text{ kJ/mol}$.

nicht gesagt, daß die Stöße unter anderen Winkeln bei der Betrachtung von Reaktionsgeschwindigkeiten völlig vernachlässigt werden können. Bei jeder vollständigen quantitativen Theorie von Reaktionsgeschwindigkeiten müssen also solche nichtlinearen Molekelzusammenstöße in Betracht gezogen werden. Eine exakte Berechnung wird dadurch noch schwieriger; sie ist schon für das einfachste Modell mit den heutigen Computern und Techniken nicht möglich.

35. Die Theorie des aktivierten Komplexes*

Unter Verwendung des Modells einer gekrümmten Energiefläche können wir uns den Verlauf einer chemischen Reaktion als die Bahn eines repräsentativen Punktes im Konfigurationsraum von der Seite der Reaktanden auf die der Reaktionsprodukte denken. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich jedoch auch ausschließlich durch die Eigenschaften der Reaktanden und des Übergangszustandes formulieren; in diesem haben die reagierenden Molekeln den *aktivierten Komplex* für die betrachtete Reaktion gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann die Zahl der aktivierten Komplexe, die in der Zeiteinheit über den Potentialwall gelangen. Diese Geschwindigkeit ist gleich dem Produkt aus der Konzentration an aktivierten Komplexen und der mittleren Häufigkeit, mit der ein Komplex auf die Seite der Reaktionsprodukte gelangt.

Die Berechnung der Konzentration an aktivierten Komplexen wird wesentlich einfacher durch die Annahme, daß diese im Gleichgewicht mit den Reaktanden stehen. Dieses Gleichgewicht kann mit dem Formalismus der Thermodynamik oder der statistischen Mechanik behandelt werden. Der aktivierte Komplex stellt natürlich nicht den Zustand eines stabilen, sondern den eines labilen Gleichgewichts dar; er befindet sich ja auf einem Maximum und nicht im Minimum der potentiellen Energie. Dennoch haben eingehende Berechnungen gezeigt, daß man wahrscheinlich nur einen geringen Fehler macht, wenn man dieses Gleichgewicht mit gewöhnlichen thermodynamischen oder statistischen Methoden behandelt; eine Ausnahme bilden lediglich extrem schnelle Reaktionen.

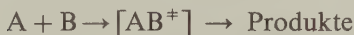
Diese Untersuchungen stammen von R. D. PRESENT, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 747. Selbst wenn die Aktivierungsenergie nur $5 RT$ betrüge, läge die Reaktionsgeschwindigkeit nur etwa 8% unter dem von der Gleichgewichtstheorie vorhergesagten Wert. Es ist jedoch möglich, einen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion auf der Grundlage des Übergangszustandes abzuleiten, ohne die unhaltbare Hypothese eines Gleichgewichtszustandes zuhelfe zu nehmen [J. ROSS, P. MAZUR, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 19]. Diese Ableitung

* Die quantitative Formulierung absoluter Reaktionsgeschwindigkeiten durch aktivierte Komplexe wurde zuerst ausgiebig in der Arbeit von H. EYRING verwendet [*J. Chem. Phys.* 3 (1935) 107; *Chem. Rev.* 17 (1935) 65]. Diese Theorie wurde nicht nur auf chemische Reaktionen, sondern auch auf zahlreiche andere Geschwindigkeitsvorgänge wie das Fließen von Flüssigkeiten, die Diffusion, den dielektrischen Verlust sowie die innere Reibung in Hochpolymeren angewendet. Andere Arbeiten über diese grundlegende Theorie stammen von M. G. EVANS und M. POLANYI [*Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 875] sowie von H. PELZER und E. WIGNER [*Z. physik. Chem. B* 15 (1932) 445].

führt auch zu einem wesentlich tieferen Verständnis der Parameter, die in die Theorie eingeführt werden müssen.

Die grundlegende Schwierigkeit ist also nicht die Annahme eines Gleichgewichts zwischen dem aktivierten Komplex und den Reaktanden, sondern unsere gegenwärtige Unfähigkeit, die Struktur und die Eigenschaften des aktivierten Komplexes zu berechnen.

Wir betrachten eine einfache bimolekulare Reaktion:

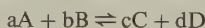


Um einen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_2 zu erhalten, folgen wir einer Ableitung der Theorie des Übergangszustandes, die von LAIDLER und POLANYI* stammt und etwas durchsichtiger ist als die ursprüngliche Theorie. Die Kurve $R \neq P$ in Abb. 9.25d zeigt den Reaktionsweg als Schnitt durch eine Potentialfläche. Ein kleiner Ausschnitt aus der Paßstrecke mit der willkürlich gewählten Länge δ definiert den Existenzbereich des aktivierten Komplexes; dieser Bereich ist der *Übergangszustand* für die chemische Reaktion.

Wenn die aktivierten Komplexe AB^* mit den Reaktanden im Gleichgewicht stehen, gilt für die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion des aktivierten Komplexes:

$$K^* = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$

Das so definierte K^* ist die durch Konzentrationen ausgedrückte Gleichgewichtskonstante K_c . Für irgendeine Reaktion



gilt:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(z_C/V)^c (z_D/V)^d}{(z_A/V)^a (z_B/V)^b}$$

($z_i \triangleq$ Zustandssumme der Molekeln i , vgl. [5.28]).

Mit z' für die Zustandssumme je Volumeneinheit gilt:

$$K_c = \frac{z'_C{}^c z'_D{}^d}{z'_A{}^a z'_B{}^b} \quad [9.62]$$

Durch Einsetzen der Zustandssumme der Translation [5.49] eliminieren wir das Volumen.

Wenn wir die Gleichgewichtskonstante K^* für die Bildung des aktivierten Komplexes durch die molekulare Zustandssumme je Volumeneinheit ausdrücken, erhalten wir für die Konzentration an aktivierten Komplexen:

$$[AB^*] = [A][B] \frac{z'_\ddagger}{z'_A z'_B} e^{-E_0/kT} \quad [9.61]$$

* K. J. LAIDLER, J. C. POLANYI, *Prog. Reaction Kinetics* 3 (1965) 1

Hierin ist z'_\ddagger die Zustandssumme je Volumeneinheit des aktivierten Komplexes und E_0 die Höhe des niedrigsten Energieniveaus des Komplexes über der Summe der niedrigsten Energieniveaus der Reaktanden A + B.

Nach der Theorie des Übergangszustandes gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] = [AB^\ddagger]v^\ddagger \quad [9.63]$$

Hierin bedeutet v^\ddagger die Häufigkeit, mit der AB^\ddagger über den Potentialwall auf die Produktseite gelangt. Der Komplex zerfällt in die Reaktionsprodukte, wenn eine seiner Schwingungen in eine Translation übergeht, wenn also das, was vorher eine der Bindungen war, die den Komplex zusammenhalten, die Richtung der Translation wird, in der die Bruchstücke des getrennten Komplexes auseinanderfliegen. Aus [9.61] und [9.63] erhalten wir für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_2 = v^\ddagger \frac{z'_\ddagger}{z'_A z'_B} e^{-E_0/kT} \quad [9.64]$$

Wenn wir den Ausdruck für z'_\ddagger untersuchen, dann sehen wir, daß er wie eine Zustandssumme für eine normale Molekel aussieht mit der Ausnahme, daß einer ihrer Schwingungsfreiheitsgrade sich gerade in eine Translation in Richtung der Reaktionskoordinate verwandelt. Nach Tab. 5.4 würde der gewöhnliche Ausdruck für eine Zustandssumme in einem Schwingungsfreiheitsgrad lauten:

$$z_v^\ddagger = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \quad [9.65]$$

Für diese anomale Schwingung in Richtung der Reaktionskoordinate ist $(h\nu/kT) \ll 1$. Diese »Zerfallsschwingung« des Komplexes muß ja aufgrund unserer Hypothese bei jeder Temperatur, bei der die Reaktion beobachtbar ist, vollständig angeregt sein. Wenn wir die Zustandssumme in erweiterter Form schreiben:

$$e^{-h\nu^\ddagger/kT} = 1 - \frac{h\nu^\ddagger}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{kT} \right)^2 - \dots$$

können wir alle Glieder mit einer höheren als der 1. Ordnung von $(h\nu^\ddagger/kT)$ vernachlässigen. Aus [9.65] wird dann:

$$z_v^\ddagger = (h\nu^\ddagger/kT)^{-1} = kT/h\nu^\ddagger$$

Unser nächster Schritt besteht darin, dieses besondere z_v^\ddagger durch geeignete Faktoren aus dem gesamten z'_\ddagger zu eliminieren; es wird dann:

$$z'_\ddagger = z_v^\ddagger z^{\ddagger'} = (kT/h\nu^\ddagger) z^{\ddagger'}$$

Wenn wir diesen Ausdruck in [9.64] einsetzen, erhalten wir die berühmte EYRING-

sche Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_2 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^{\ddagger'}}{z'_A z'_B} e^{-E_0/kT} \quad [9.66]$$

Dieser Ausdruck für k_2 muß noch mit einem Faktor κ , dem *Transmissionskoeffizienten*, multipliziert werden. Dieser bedeutet die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Komplex in seine Produkte zerfällt, anstatt wieder auf die Seite der Reaktanden zurückzufallen. Für die meisten Reaktionen liegt κ zwischen 0,5 und 1. Es ist:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{z^{\ddagger'}}{z'_A z'_B} e^{-E_0/kT} \quad [9.67]$$

Dies ist der theoretische Ausdruck, den man aus der Theorie des Übergangszustandes für die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion erhält. Wir können gleich sehen, daß dieser Ausdruck Terme enthält, die die Eigenschaften der reagierenden Molekeln und des aktivierten Komplexes berücksichtigen. Er müßte also der Wirklichkeit wesentlich näher kommen als die auf der einfachen Stoßtheorie (Modell starrer Kugeln) beruhende [9.55], die uns ja keine Möglichkeit gab, die beobachteten Unterschiede in den Frequenzfaktoren zu verstehen.

In Tab. 9.5 (S. 456) wurden die experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für bimolekulare Gasreaktionen mit den nach der einfachen Stoßtheorie (starre Kugeln) berechneten verglichen. Dieselben Autoren berechneten nach der Theorie des Übergangszustandes [9.66] die Zustandssumme für die reagierenden Molekeln aus den bekannten Molekelstrukturen. Die für den aktivierten Komplex angenommenen Strukturen beruhen auf den bekannten Bindungsabständen und -winkeln. Abb. 9.26 zeigt die so konstruierten Modelle für die aktivierten Komplexe in einigen dieser Reaktionen; Tab. 9.5 enthält die berechneten präexponen-

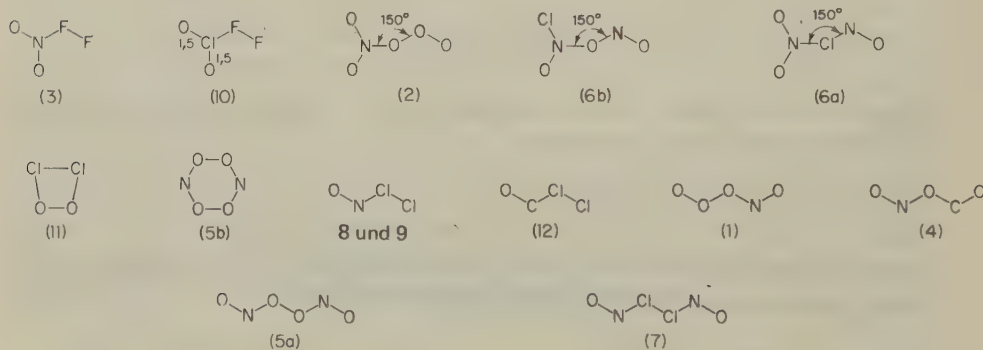
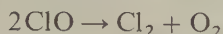


Abb. 9.26 Mögliche Struktur aktivierter Komplexe für die in Tab. 9.5 (S. 447) angeführten Reaktionen.

tiellen Faktoren. In fast allen dieser Beispiele stimmen die auf der Basis der Übergangstheorie berechneten Werte wesentlich besser mit dem Experiment überein als die mit der einfachen Stoßtheorie berechneten. Statt eine unbefriedigende Korrektur durch einen willkürlichen sterischen Faktor einzuführen, können wir nun die Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors von der Molekelstruktur quantitativ abschätzen; die Theorie des Übergangszustandes hat also die Molekeleigenschaften in einer realistischen Weise berücksichtigt.

Als Beispiel für die Berechnung des präexponentiellen Faktors in der Eyringschen Gleichung für k_2 des Übergangszustandes [9.66] wollen wir die Reaktion be-



trachten. Abb. 9.26 (11) zeigt den zugehörigen aktivierten Komplex. Die verfügbaren molekularen Parameter wurden für die Reaktionsteilnehmer aus spektroskopischen Daten gewonnen und für den aktivierten Komplex aus bekannten Strukturen mit ähnlicher Geometrie und ähnlichen Bindungen abgeschätzt:

$$^{35}\text{ClO}: \quad g = 2, \quad s = 1, \quad I = 4,3 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2, \quad \tilde{\nu} = 8 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$$

$$(^{35}\text{ClO})_2^\ddagger: \quad g^\ddagger = 1, \quad s^\ddagger = 2, \quad A'BC = 2,20 \cdot 10^{-135} (\text{kg m}^2)^3, *$$

geschätzte Wellenzahlen der Schwingungen des Komplexes: $\nu_i = 15; 7; 8; 6; 2$; jeweils 10^4 m^{-1} .

Es ist zu beachten, daß die zweiatomige Molekel ClO zwei Rotationsfreiheitsgrade mit einem gemeinsamen Trägheitsmoment I und einen Schwingungsfreiheitsgrad besitzt. Der Komplex hingegen hat drei Rotationsfreiheitsgrade; das Produkt der drei Trägheitsmomente, $A'BC$, wurde aus den Dimensionen der Molekeln und den Atommassen berechnet.

Eine normale vieratomige Molekel hätte $3N - 6 = 6$ Schwingungsfreiheitsgrade; der Komplex hat jedoch nur deren 5, da der Freiheitsgrad in der Reaktionskoordinate verlorengegangen ist. Es zeigte sich, daß der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante innerhalb gewisser Grenzen nur wenig von den Werten für ν abhängt; es lassen sich also auch mit den geschätzten Schwingungswellenzahlen des Komplexes, die notwendigerweise ziemlich ungenau sind, recht brauchbare Werte erhalten.

Wir schreiben nun den präexponentiellen Faktor in [9.66] explizit, wobei wir die in Tab. 5.4 (S. 234) angegebenen Ausdrücke für die Zustandssumme benutzen:

$$\frac{kT}{h} \frac{z'^\ddagger}{(z'_{\text{ClO}})^2} = A = \frac{kT}{h} \cdot \frac{(2\pi m^\ddagger kT)^{3/2}/h^3}{(2\pi mkT)^3/h^6} \frac{g^\ddagger}{g^2} \frac{8\pi^2 (8\pi^3 A'BC)^{1/2} (kT)^{3/2}/s^\ddagger h^3}{(8\pi^2 IkT)^2/s^2 h^4} \cdot \frac{\prod_{i=1}^5 (1 - e^{-h\nu_i^*/kT})^{-1}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^{-2}}$$

* Das A' im Produkt $A'BC$ der Trägheitsmomente um die 3 Hauptträgheitsachsen hat nichts mit dem präexponentiellen Faktor A zu tun.

Wir setzen zunächst die numerischen Werte für die Konstanten π , k , h ein und erhalten:

$$A = 2,675 \cdot 10^{-79} T^{-1} \frac{m^{\frac{3}{2}}}{m^3} \frac{g^{\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}}}{g^2 s^2} \frac{(A'BC)^{1/2}}{I^2} \frac{\prod_{i=1}^5 (1 - e^{-v_i^*/\theta T})^{-1}}{(1 - e^{-v/\theta T})^{-2}} \quad [9.68]$$

Hierin ist $\theta = 2,093 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit den Molekelparametern berechnen wir den Wert für A bei 400 K zu

$$\begin{aligned} A &= (2,675 \cdot 10^{-79})(2,5 \cdot 10^{-3})(3,64 \cdot 10^{33})(1)(5,90 \cdot 10^{19})(2,405) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ &= 3,19 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

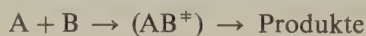
Die Klammerausdrücke entsprechen hierbei den Termen in [9.68]. Wenn wir A auf molare Größen beziehen, gilt:

$$\begin{aligned} A_m := AL &= (3,19 \cdot 10^{-14})(6,02 \cdot 10^{23}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = \\ &= 1,92 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Für diese Reaktion ist $E_0 = 0$ und nach [9.43] daher $A = k_2$.

36. Thermodynamisch formulierte Theorie des Übergangszustandes

Der Formalismus der Theorie des Übergangszustandes wird oft mit thermodynamischen Größen anstelle von Zustandssummen ausgedrückt. Wir betrachten noch einmal die allgemeine Reaktion



mit

$$K^{\ddagger} = \frac{[AB^{\ddagger}]}{[A][B]}$$

Nach [9.66] gilt für die Geschwindigkeitskonstante

$$k_2 = \frac{kT}{h} K^{\ddagger} \quad [9.69]$$

Es muß sein

$$\Delta G^{\ominus \ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger} \quad [9.70]$$

und

$$\Delta G^{\ominus*} = \Delta H^{\ominus*} - T\Delta S^{\ominus*};$$

[9.69] kann daher in folgender Form geschrieben werden*:

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\ominus*}/RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\ominus*}/R} e^{-\Delta H^{\ominus*}/RT} \quad [9.71]$$

Die Größen $\Delta G^{\ominus*}$, $\Delta H^{\ominus*}$ und $\Delta S^{\ominus*}$ nennt man die *freie Aktivierungsenthalpie*, die *Aktivierungsenthalpie* und die *Aktivierungsentropie*.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante läßt sich bequem aus [9.69] durch Logarithmieren und Differenzieren ableiten:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^*}{dT}$$

K^* ist die mit Konzentrationen formulierte Gleichgewichtskonstante; es ist dann:

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta U^*}{RT^2}$$

und

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{RT + \Delta U^*}{RT^2}$$

Für die *ARRHENIUSsche* Aktivierungsenergie in [9.41] gilt daher:

$$E_a = RT + \Delta U^*$$

Nach [2.12] muß sein $\Delta U^* = \Delta H^* - \Delta(PV)^*$. In flüssigen und festen Systemen unter normalem Druck kann man den Ausdruck $\Delta(PV)^*$ vernachlässigen; es ist also:

$$E_a \approx RT + \Delta H^* \quad (\text{kondensierte Systeme}) \quad [9.72a]$$

Für Reaktionen idealer Gase gilt nach [2.33]:

$$\Delta H^* = \Delta U^* + \Delta n^* RT$$

Hierin ist Δn^* die Differenz zwischen der Anzahl an Molen des Komplexes (definitionsgemäß gleich 1) und der Anzahl an Molen der reagierenden Stoffe. Für eine unimolekulare Reaktion ist $\Delta n^* = 0$, und [9.72] läßt sich direkt anwenden. Für eine bimolekulare Reaktion ist $\Delta n^* = -1$ und damit

$$E_a = \Delta H^* + 2RT \quad [9.72b]$$

* Bei dieser Formulierung haben wir die zum Zerfall führende Schwingung des aktivierten Komplexes in Richtung der Reaktionskoordinate nicht berücksichtigt und den Komplex so behandelt, als ob er eine normale Molekel wäre. Diese Vereinfachung hat keinen nennenswerten Einfluß auf den praktischen Wert dieser Gleichung.

Der Standardzustand, auf den sich K^\ddagger und $\Delta G^{\ddagger\ominus}$ beziehen, wird für Gasreaktionen gewöhnlich als 1 mol cm^{-3} festgesetzt; in diesem Fall hat k_2 in [9.71] die Einheit $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit der auf molare Konzentrationen bezogenen Gleichgewichtskonstanten K_c hat k_2 die Einheit $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Eine experimentelle Aktivierungsentropie (bei $T = \text{const}$) kann aus den gemessenen Werten der Geschwindigkeitskonstante und der Aktivierungsenergie berechnet werden*. Als Beispiel wollen wir die Dimerisierung des Butadiens betrachten:



Die experimentelle Aktivierungsenergie ist $E_a = 99\,120 \text{ J}$. Mit [9.72b] erhalten wir für 600 K :

$$\Delta H^{\ddagger\ominus} = (99\,120 - 9980) \text{ J} = 89\,140 \text{ J}$$

Im Temperaturbereich $440 \dots 660 \text{ K}$ gilt für die experimentelle Geschwindigkeitskonstante:

$$k_2 = 9,2 \cdot 10^9 e^{-E_a/RT} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Durch Gleichsetzen mit [9.71] erhalten wir

$$k_2 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger\ominus}}{RT}\right) = 9,2 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Umformung und Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$\exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger\ominus}}{R}\right) = (9,2 \cdot 10^9)(2,347 \cdot 10^{-9}) / (1,251 \cdot 10^{13})(1,735 \cdot 10^{-8}) = 9,95 \cdot 10^{-5}$$

und schließlich

$$\Delta S^{\ddagger\ominus} = -76,6 \text{ JK}^{-1}$$

Der Standardzustand bezieht sich wiederum auf eine Konzentration von 1 mol cm^{-3} . Die Einführung des Begriffs der *Aktivierungsentropie* stellt eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem weniger präzisen Konzept des *sterischen Faktors* dar, der in der einfachen Stoßtheorie verwendet wurde. Der experimentelle Wert für $\Delta S^{\ddagger\ominus}$ liefert uns bis heute die beste Auskunft über die Natur des Übergangszustandes. Eine positive Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger bedeutet dabei, daß die En-

* Die Vorstellung einer Aktivierungsentropie wurde von RODEBUSH, LA MER und anderen schon vor der Aufstellung der Theorie des Übergangszustandes entwickelt; letztere verhalf ihr jedoch zu einer präzisen Formulierung. W. H. RODEBUSH, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 606; *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 744; V. K. LA MER, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 289.

trie des Komplexes größer ist als die der reagierenden Stoffe. Ein locker gebundener Komplex hat eine höhere Entropie als ein stark gebundener. Häufiger findet man jedoch eine Entropieabnahme beim Übergang der Ausgangsstoffe in ihren aktivierten Zustand. Bei bimolekularen Reaktionen bildet sich der Komplex durch die Assoziation zweier individueller Molekeln; hierbei gehen Translations- und Rotationsfreiheitsgrade verloren, ΔS^\ddagger ist also negativ. In einigen Fällen unterscheidet sich allerdings der Wert für ΔS^\ddagger nicht wesentlich von ΔS für die gesamte Reaktion. Wenn dies für Reaktionen des Typs $A + B \rightarrow AB$ beobachtet wird, dann ist dies ein Hinweis darauf, daß der aktivierte Komplex (AB^\ddagger) in seiner Struktur dem Reaktionsprodukt AB ähnelt. Früher hat man solche Reaktionen als »anomal« angesehen, da sie ungewöhnlich kleine sterische Faktoren besaßen. Durch die Theorie des Übergangszustandes wird deutlich, daß der kleine Wert für den sterischen Faktor auf die Zunahme des Ordnungsgrades und damit auf die Entropieabnahme bei der Bildung des Komplexes zurückzuführen ist.

37. Chemische Dynamik, Monte-Carlo-Methoden

Außer der einfachen Stoßtheorie und der Theorie des Übergangszustandes gibt es noch eine dritte Theorie zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten, die erst durch die Entwicklung von Digitalrechnern hoher Geschwindigkeit und Kapazität ermöglicht wurde. Diese Methode besteht darin, den Computer ein Experiment durchexerzieren zu lassen, bei dem Tausende Zusammenstöße zwischen den reagierenden Stoffen stattfinden. Die hierbei berechneten Reaktionswahrscheinlichkeiten werden gemittelt und ergeben die Geschwindigkeitskonstante. Der Rechenvorgang besteht dabei in einer Integration der (gewöhnlich klassischen) Simultangleichungen für die Bewegungen der zusammenstoßenden Teilchen.

Bei Berechnungen dieser Art brauchen wir eine mathematische Technik zur statistischen Auswahl der Ausgangsbedingungen (Koordinaten, Energien, Geschwindigkeiten und Stoßparameter); außerdem gilt die Bedingung, daß die ausgewählten Molekeln samt ihren Parametern eine MAXWELL-BOLTZMANN-Gleichgewichtsverteilung besitzen. Die Zufälligkeit in der Auswahl der Ausgangsparameter erhält man am besten, wenn man eine zufällige *Zahlenfolge* erzeugt. Solche Zahlenfolgen erhält man aber beim Roulette; diese Art eines Computereperiments bekam daher die Bezeichnung *Monte-Carlo-Rechnung*.

Die für das System $H + H_2$ angestellten Berechnungen haben im Zusammenhang und im Vergleich mit den durch andere Methoden erzielten Ergebnissen sicher ihre Bedeutung; wir dürfen dabei aber zwei wesentliche Einschränkungen nicht außer acht lassen: Es läßt sich nicht ohne weiteres beweisen, daß die Computereperimente ein zuverlässiges Modell der Stoßvorgänge liefern, und selbst wenn dies zuträfe, dann wäre noch nicht gesagt, daß die Ergebnisse an diesem einfachen System auch auf komplizierte Reaktionen angewendet werden können. Mit diesem Vorbehalt sei in Abb. 9.27 eine Anzahl von berechneten Stößen für

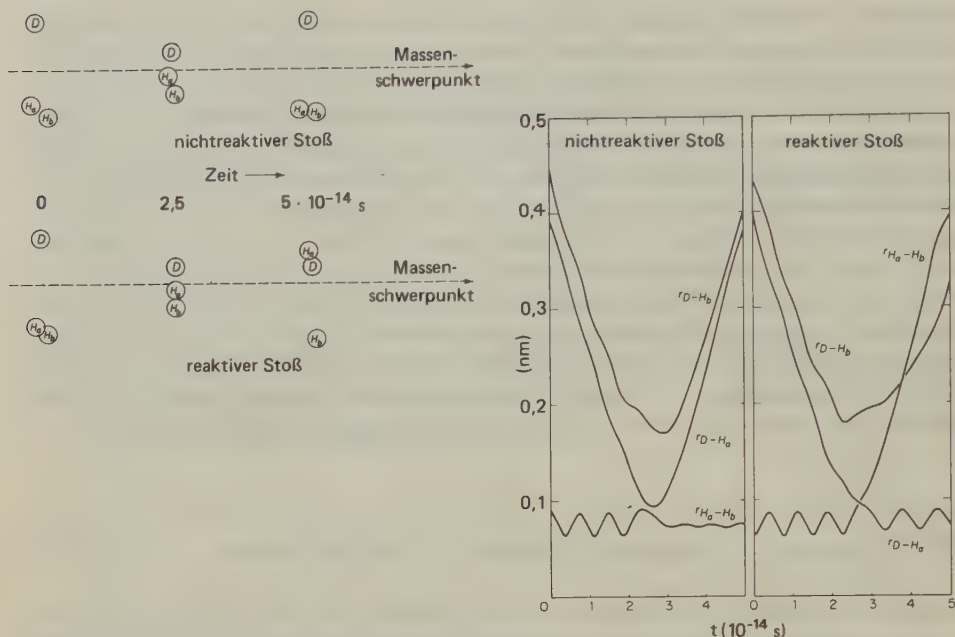


Abb. 9.27 Nichtreaktive und reaktive Stöße zwischen D-Atomen und H₂-Molekeln nach der Monte-Carlo-Methode. Links: Relative Lage der drei Teilchen D, H_a und H_b zu drei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten. Rechts: Änderung der drei Kernabstände mit der Zeit für $E = 2 \text{ eV}$ (193 kJ/mol). Man beachte die Rotation der Produktmolekel H_aD nach dem reaktiven Stoß.

H + H₂ wiedergegeben. Die Kollisionen sind fast immer sehr einfach und zeigen eine Wechselwirkungszeit, die etwa der Zeit entspricht, die ein Atom zum ungehinderten Vorbeiflug an einer Molekel benötigt. Es tritt also kein Stoßkomplex auf, der hinreichend langlebig wäre, um uns durch Anwendung der statistischen Mechanik die Berechnung der Energieverteilung auf die verschiedenen Freiheitsgrade zu ermöglichen. Dieses Ergebnis widerspricht nicht notwendigerweise dem Formalismus der Theorie des Übergangszustandes. Es impliziert allerdings, daß [9.67] als eine Art erster Näherung für genauere Ergebnisse angesehen werden muß. Die für reaktive Stöße angestellten Rechnungen zeigten auch, daß zwar Schwingungs-, nicht jedoch Rotationsenergie zu der Energiemenge beiträgt, die zur Überwindung des Aktivierungsberges benötigt wird.

Auch für komplexere Reaktionen wurden interessante Monte-Carlo-Berechnungen angestellt, und es sieht so aus, als ob die Methode recht entwicklungsfähig wäre. Die Untersuchung chemischer Reaktionen in Molekularstrahlen liefert experimentelle Daten, die sich direkt mit den Ergebnissen der dynamischen Berechnung individueller Reaktionen vergleichen lassen, insbesondere im Hinblick auf die Winkelverteilung der Reaktionsprodukte*.

* Siehe vor allem die Reihe der Publikationen von D. C. BUNKER et al., z. B. *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 2377; *Sci. Am.* 211 (1964) 100.

38. Reaktionen in Molekularstrahlen

Abb. 9.28 zeigt eine Versuchsvorrichtung für die Untersuchung chemischer Reaktionen in Molekularstrahlen. Die Quellen für die beiden Ausgangsstoffe sowie der Detektor befinden sich in einer Hochvakuumkammer; die Quellen sind so montiert, daß sich die beiden Molekularstrahlen kreuzen. Energien und Richtungen der entstehenden Produkte lassen sich durch den Detektor messen. Bei einer anderen Versuchsanordnung durchsetzt ein Molekularstrahl einen Bereich, der den zweiten Ausgangsstoff enthält. Für sehr genaue Untersuchungen müssen beide Molekularstrahlen zuerst einer *Geschwindigkeitsanalyse* unterzogen werden, bevor sie in den Reaktionsbereich eintreten. Ideal wäre es natürlich, wenn die Geschwindigkeiten der reagierenden Molekeln unabhängig kontrolliert und die Überschneidungsrichtungen der gekreuzten Molekularstrahlen selektiv bestimmt werden könnten.

Die erste Untersuchung mit gekreuzten Strahlen von TAYLOR und DATZ* wurde an der Reaktion

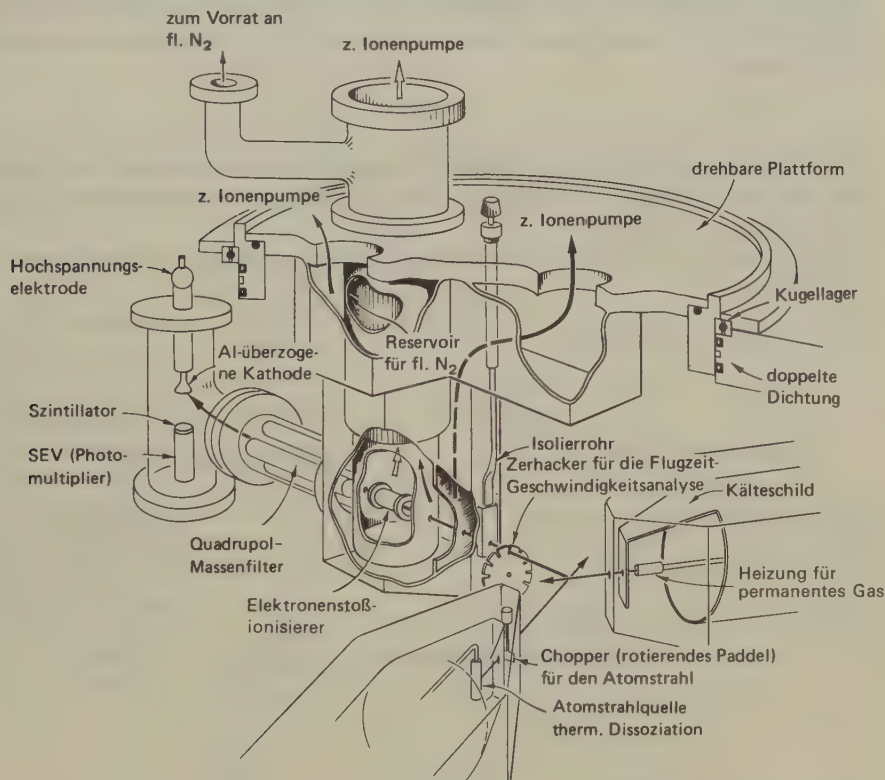


Abb. 9.28 Apparatur zur Messung chemischer Reaktionen in Molekularstrahlen.

* E. H. TAYLOR, S. DATZ, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1711.



durchgeführt. Die Autoren benutzten *thermische Strahlen*, es wurde also keine Geschwindigkeitsanalyse durchgeführt. Diese Reaktion wurde gewählt, weil ein empfindlicher Detektor zur Verfügung stand, der zwischen K-Atomen und KBr-Molekeln unterscheiden konnte. Dieser KINGDON-LANGMUIR-Oberflächenionisationsdetektor enthält einen geheizten Wolframdraht. Wenn dieser von einem K-Atom getroffen wird, verliert letzteres ein Elektron und verläßt den Draht als K^+ -Ion. Dieser positive Ionenstrom kann gemessen werden; aus seiner Stärke ergibt sich die Konzentration an K-Atomen.

Wir bauen unser Experiment im Laboratorium auf; zu jedem uns interessierenden Punkt gehört dann eine bestimmte Zahl von Laboratoriumskoordinaten (L). Umfassender lassen sich die Stoßvorgänge durch ein Bezugssystem wiedergeben, das seinen Ursprung im Massenschwerpunkt der Molekeln hat. Die Koordinaten dieses Bezugssystems mit dem sich bewegenden Ursprung nennt man *Schwerpunktskoordinaten* (C). Bei der Verwendung von L -Koordinaten bewegt sich der Massenschwerpunkt, in C -Koordinaten steht er still. Mit unserer Versuchsvorrichtung messen wir die Geschwindigkeit v in L -Koordinaten. Wenn c die Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts ist, dann gilt für die Geschwindigkeit u in C -Koordinaten:

$$u = v + c$$

Abb. 9.29 zeigt die Beziehung zwischen diesen Geschwindigkeiten, wie sie sich durch die Anwendung der Erhaltungssätze für Masse und Impuls beim Zusammenstoß gewinnen lassen.

Die in C -Koordinaten ausgedrückte Winkelverteilung der Alkalihalogenide bei den Reaktionen

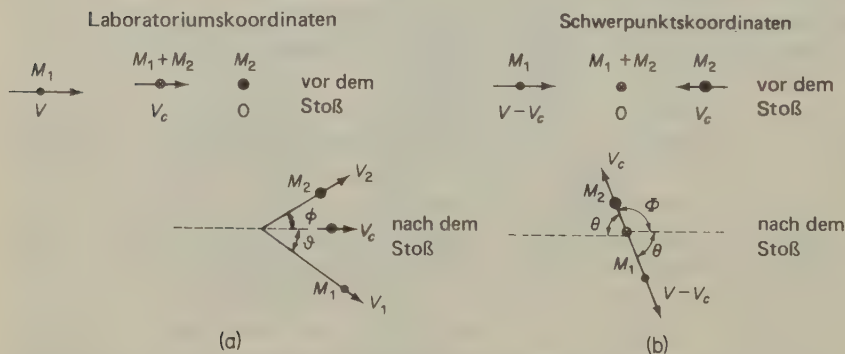
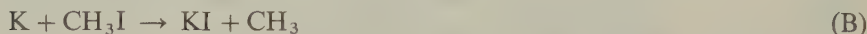
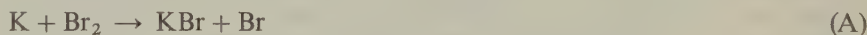


Abb. 9.29 (a) In L -Koordinaten bewegt sich das Massenzentrum (\otimes) mit konstanter Geschwindigkeit V_c vor, während und nach dem Zusammenstoß. (b) In C -Koordinaten bleibt das Massenzentrum (\otimes) in Ruhe.

zeigt Abb. 9.30. Die Transformation von *L*- in *C*-Koordinaten macht einige Approximationen notwendig; es wird jedoch angenommen, daß das Ergebnis im wesentlichen korrekt ist. Frappierend ist die völlig verschiedene Winkelabhängigkeit für die Verteilung der Reaktionsprodukte bei diesen beiden Reaktionen. Reaktion A ist eine typische *Abstreif*- oder *stripping*-Reaktion. Das Maximum der Intensität des Reaktionsproduktes finden wir hier bei einem Winkel von 0° , also in der Richtung der Relativgeschwindigkeit der beiden Ausgangsmolekeln. Bei der Reaktion B finden wir dieses Maximum bei 180° , also in entgegengesetzter Richtung. Dies ist bezeichnend für eine Rückstoßreaktion. Das Reaktionsprodukt KI prallt in die Richtung zurück, aus der das K-Atom kam. Der gesamte Reaktionsquerschnitt σ_r kann leicht durch Integration der Werte für $d\sigma$ über alle Raumwinkel berechnet werden. Für die Reaktion A ist $\sigma_r = 2,10 \text{ nm}^2$, für B ist $\sigma_r = 0,3 \text{ nm}^2$. Der Wert für die Reaktion B entspricht nahezu dem für einen Zusammenstoß starrer Kugeln; der Wert für die Reaktion A liegt jedoch wesentlich höher, so daß wir bei dieser Reaktion weitreichende Kräfte annehmen müssen.

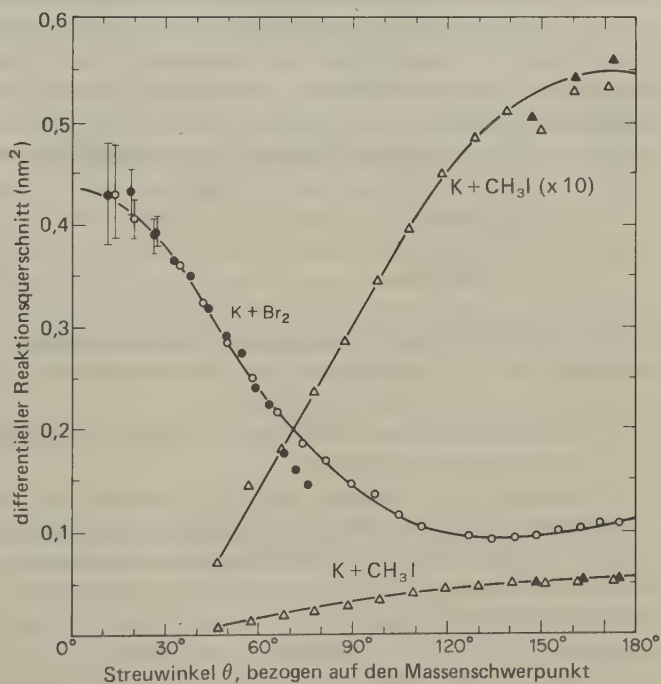


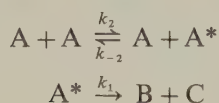
Abb. 9.30
Vergleich der Winkelverteilungen (in einem System mit Massenschwerpunktskoordinaten) des Reaktionsproduktes (Alkalihalogenid) aus den Reaktionen $K + CH_3I$ und $K + Br_2$, abgeleitet unter der Annahme festgelegter Geschwindigkeiten.
D. R. Herschbach, *Adv. Chem. Phys.* 10 (1966) 319.

39. Theorie der unimolekularen Reaktionen

In den Jahren 1918 bis 1935 wurde eine Anzahl von Gasreaktionen 1. Ordnung untersucht, die augenscheinlich einfache unimolekulare Zersetzungen darstellten. Das Paradoxe an diesen Reaktionen war jedoch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Stoßhäufigkeit abhing, obwohl die notwendige Aktivierungsenergie durch die bei Zusammenstößen übertragene kinetische Energie aufgebracht werden mußte.

F. A. LINDEMANN (CHERWELL) zeigte 1922, daß ein Stoßmechanismus zur Übertragung der Aktivierungsenergie mit einer Kinetik 1. Ordnung verträglich ist*. Wenn wir die Zerfallsreaktion 1. Ordnung einer Molekel A betrachten: $A \rightarrow B + C$, dann gilt $-d[A]/dt = k_{\text{exp}} [A]$. Die Molekelstöße im Reaktionsgefäß sorgen für die Aufrechterhaltung einer kleinen Population an Molekeln, deren kinetische Energie die Aktivierungsenergie erreicht oder übersteigt. Wir wollen nun annehmen, daß zwischen der *Aktivierung* und dem *Zerfall* eine gewisse Zeit verstreicht; die aktivierte Molekel bricht also nicht unmittelbar nach der Aufnahme der Aktivierungsenergie auseinander, sondern legt im System noch eine gewisse Strecke zurück. Hierbei kann es vorkommen, daß die aktivierte Molekel eine energiearme (»kalte«) Molekel trifft und bei diesem Stoßvorgang *desaktiviert* (»abgekühlt«) wird.

Schematisch läßt sich dieser Vorgang folgendermaßen darstellen:



Aktivierte Molekeln werden mit einem * gekennzeichnet. Die Geschwindigkeitskonstante für die bimolekulare Aktivierungsreaktion ist k_2 , die entsprechende Konstante für die Desaktivierung ist k_{-2} .

Der Zerfall einer aktivierten Molekel ist eine echte unimolekulare Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 .

Der Vorgang der *Aktivierung* besteht im wesentlichen in der Übertragung von Translationsenergie auf eine andere Molekel, die jedoch diese Energie in Rotations-, vor allem aber in Schwingungsenergie verwandelt (innere Freiheitsgrade). Die bloße Tatsache, daß sich eine Molekel schnell bewegt, also eine hohe Translationsenergie besitzt, macht sie noch nicht instabil. Diese Energie muß, um eine chemische Reaktion hervorzurufen, erst einmal in eine chemische Bindung gesteckt werden. Die hierbei erzeugten Schwingungen mit hoher Amplitude führen zum Bruch von Bindungen und zu Umlagerungen. Eine solche Umwandlung von Translations- in Schwingungsenergie kann nur bei Zusammenstößen mit anderen Molekeln oder mit der Gefäßwand stattfinden. Diese Situation ist durchaus vergleichbar mit zwei schnellfahrenden Wagen, deren kinetische Energie zu keiner

* *Trans. Faraday Soc.* 17, (1922) 598. Eine im wesentlichen korrekte Interpretation des Phänomens wurde schon früher durch I. LANGMUIR gegeben, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 2190.

Zerstörung führt, es sei denn, sie stießen gegenseitig oder mit einer Wand zusammen, wobei die kinetische Energie in die innere Energie der Wagenteile verwandelt wird.

Der entscheidende Punkt bei der Lindemannschen Theorie ist die Zeitspanne zwischen der Aktivierung der inneren Freiheitsgrade und dem anschließenden Zerfall. Eine polyatomige Molekel kann die bei einem Zusammenstoß übertragene Energie auf die $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade verteilen, und es mag eine ganze Weile dauern, bevor ein hinreichender Energiebetrag auf die eine Bindung übertragen wird, die anschließend bricht. Die Gleichungen für den Lindemann-Mechanismus lauten in differentieller Form:

$$\begin{aligned}\frac{d[A^*]}{dt} &= k_2[A]^2 - k_{-2}[A^*][A] - k_1[A^*] \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_2[A]^2 - k_{-2}[A^*][A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A^*]\end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem ist in geschlossener Form nicht lösbar; wir bedienen uns daher der Approximation des stationären Zustands. Nach einer gewissen Anlaufzeit erreicht die Reaktion einen Zustand, bei dem die Bildungsgeschwindigkeit der aktivierten Molekeln der Geschwindigkeit ihrer Entfernung aus dem System (Zerfall, Desaktivierung) gleichgesetzt werden kann; es ist dann $d[A^*]/dt = 0$. Mit dieser Annahme machen wir sicher keinen großen Fehler, da $[A^*]$ notwendigerweise sehr klein und damit $d[A^*]/dt$ von null kaum verschieden ist.

Für den stationären Zustand, also bei konstanter Konzentration an aktivierten Molekeln, erhalten wir aus der ersten Gleichung des obigen Gleichungssystems für die Konzentration an A^* :

$$[A^*] = \frac{k_2[A]^2}{k_{-2}[A] + k_1}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gleichbedeutend mit der Geschwindigkeit, mit der A in B und C zerfällt; es ist also:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-2}[A] + k_1}$$

Wenn die Zerfallsgeschwindigkeit von A^* sehr viel größer ist als die Desaktivierungsgeschwindigkeit, ist $k_1 \gg k_{-2}[A]$; wir erhalten dann für die Reaktionsgeschwindigkeit die folgende einfache Beziehung:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A]^2$$

Dies ist aber nichts anderes als das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 2. Ordnung.

Wenn andererseits die Desaktivierungsgeschwindigkeit von A^* sehr viel größer ist als die Zerfallsgeschwindigkeit, dann ist $k_{-2}[A] \gg k_1$ und wir bekommen für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}} [A] = k[A]$$

Offenbar kann die Reaktionskinetik 1. Ordnung werden, wenn die Desaktivierung weit überwiegt, wenn also die aktivierten Molekeln so langlebig sind, daß die meisten von ihnen desaktiviert werden, bevor sie zerfallen.

Mit abnehmendem Druck im reagierenden System muß notwendigerweise auch die Desaktivierungsgeschwindigkeit $k_{-2}[A^*][A]$ kleiner werden; bei hinreichend niederem Druck ist $k_{-2}[A]$ nicht mehr viel größer als k_1 , und die Bedingung für eine Reaktion 1. Ordnung ist nicht mehr gegeben. Die bei höheren Drücken bestimmte Geschwindigkeitskonstante (1. Ordnung) sollte also mit abnehmendem Druck kleiner werden, um letztlich den Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 2. Ordnung anzunehmen.

Wenn wir aus den Versuchsergebnissen eine experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{exp} berechnen:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{exp}}[A]$$

dann ist offenbar

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-2} [A] + k_1} \quad [9.73]$$

Der Grenzwert für die Geschwindigkeitskonstante bei hohen Drücken (1. Ordnung) ist

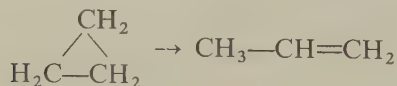
$$k_{\infty} = k_1 k_2 / k_{-2}$$

Üblicherweise schreibt man [9.73] in der folgenden Form:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{k_2 [A]} \quad [9.74]$$

Nach der Theorie wäre also eine lineare Beziehung zwischen k_{exp}^{-1} und $[A]^{-1}$ zu erwarten. (Hierbei ist $[A]$ proportional dem Druck von A.)

Cyclopropan isomerisiert sich thermisch zu Propen (vgl. S.386f.):



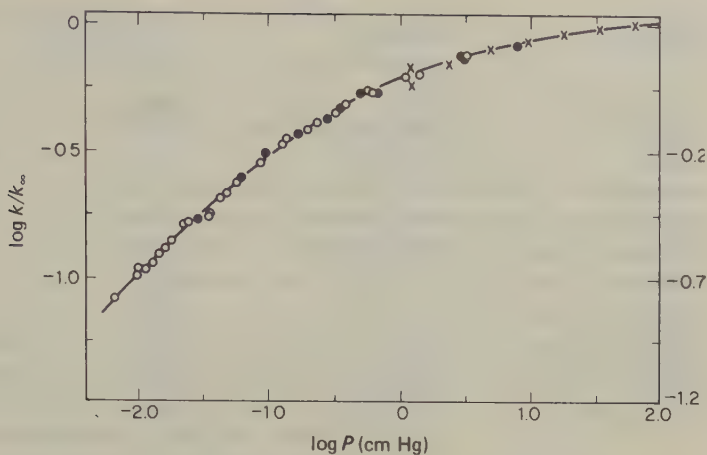


Abb. 9.31 Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit des Cyclopropans vom Druck (nach H. O. Pritchard et al.). \circ : Versuche mit Umsätzen bis zu 30%; \bullet : Versuche mit Umsätzen bis zu 70%; \times : Ergebnisse von Chambers und Kistiakowsky.

Abb. 9.31 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion in Abhängigkeit vom Druck. Es ist deutlich zu sehen, daß die Werte für k_1 mit wachsendem Druck stark abfallen. Dies bestätigt die theoretische Voraussage auf eine qualitative Weise; der von [9.74] vorhergesagte lineare Zusammenhang zwischen den Reziprokwerten von k_{exp} und $[A]$ wurde allerdings nicht gefunden. Dieses Beispiel ist typisch für die meisten bisher untersuchten Reaktionen 1. Ordnung.

Wenn dieser Abfall lediglich auf die verringerte Desaktivierungswahrscheinlichkeit zurückzuführen wäre, müßte man die ursprüngliche Reaktionsgeschwindigkeit dadurch wieder erzielen können, daß man den vorherigen Druck durch ein inertes Gas wiederherstellt. Diese Wirkung inerte Gase konnte tatsächlich in einer Zahl von Fällen beobachtet werden.

In Tab. 9.7 sind die relativen Wirksamkeiten verschiedener Gase bei der Wiederherstellung der Geschwindigkeitskonstante der Cyclopropanisomerisierung (Wert bei hohen Drücken) zusammengestellt.

Die Lindemannsche Theorie unimolekularer Reaktionen ist plausibel und liefert die beste Erklärung für viele Experimente. Tab. 9.8 zeigt Werte für eine Anzahl von Reaktionen, die man heute für unimolekular hält. Viele andere Reaktionen, die man früher für unimolekulare Zerfallsvorgänge hielt, erwiesen sich später als ziemlich komplexe Kettenreaktionen, welche oft genug nach trägerisch einfachen Geschwindigkeitsgesetzen ablaufen.

Wenn die Geschwindigkeitskonstante (1. Ordnung) bei niederen Drücken abzunehmen beginnt, dann ist die Bildungsgeschwindigkeit der aktivierten Moleküle nicht mehr viel größer als ihre Zerfallsgeschwindigkeit; die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion wird nun in Wirklichkeit immer mehr von der Nachlieferungsgeschwindigkeit der aktivierten Moleküle bestimmt. Nach der einfachen Stoßtheorie sollte daher die Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen etwa

Molekel	Wirksamkeit (Druckverhältnis)	Stoßdurch- messer/nm	Wirksamkeit (Stoßverhältnis)
Cyclopropan	1,000	0,50	1,000
Helium	$0,060 \pm 0,011$	0,22	0,048
Argon	$0,053 \pm 0,007$	0,36	0,070
Wasserstoff	$0,24 \pm 0,03$	0,27	0,12
Stickstoff	$0,060 \pm 0,003$	0,38	0,070
Kohlenmonoxid	$0,072 \pm 0,009$	0,38	0,084
Methan	$0,27 \pm 0,03$	0,41	0,24
Wasser	$0,79 \pm 0,11$	0,40	0,74
Propen	1,0	0,50	1,0
Benzotrifluorid	$1,09 \pm 0,13$	0,85	0,75
Toluol	$1,59 \pm 0,13$	0,80	1,10
Mesitylen	$1,43 \pm 0,26$	0,90	0,89

Tab. 9.7 Einfluß zugefügter Gase auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit des Cyclopropanes.

Ausgangsstoff	Produkte	$\log A (A/s^{-1})$	$E_a/kJ\ mol^{-1}$
CH_3CH_2Cl	$C_2H_4 + HCl$	14,6	254
CCl_3CH_3	$CCl_2=CH_2 + HCl$	12,5	200
t-Butylbromid	Isobuten + HBr	14,0	177
t-Butanol	Isobuten + H_2O	11,5	228
$ClCOOC_2H_5$	$C_2H_5Cl + CO_2$	10,7	123
$ClCOOCCl_3$	$COCl_2$	13,15	174
Cyclobutan	C_2H_4	15,6	262
Perfluorocyclobutan	C_2F_4	15,95	310
N_2O_4	NO_2	16	54

Tab. 9.8 Unimolekulare Zersetzung von Gasen (aus S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York 1960).

$Z_{11} \cdot e^{-E/RT}$ sein. Bei der Nachprüfung dieser Vorhersage durch eine typische Reaktion (z. B. die Cyclopropanisomerisierung) wurde gefunden, daß die Reaktion etwa $5 \cdot 10^5$ mal schneller ablief als die einfache Stoßtheorie zulassen würde. Eine Erklärung für diesen Widerspruch hat HINSHELWOOD gegeben. Der für die Berechnung des Bruchteils der aktivierten Molekeln verwendete Exponentialausdruck $e^{-E/RT}$ gilt nur unter der Bedingung, daß die kritische Energie nur aus zwei Freiheitsgraden der Translation gewonnen wird. Wenn nun bei Molekelzusammenstößen auch Energie aus Schwingungsfreiheitsgraden übertragen werden kann, ist die Wahrscheinlichkeit sehr viel größer, daß eine Molekel die notwendige Aktivierungsenergie erhält. Statt des einfachen Exponentialausdrucks gilt dann die folgende Wahrscheinlichkeitsfunktion*:

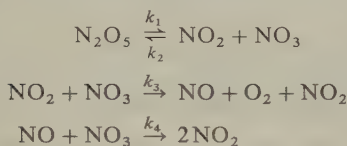
* Diese Formel gilt in guter Näherung, wenn $E \gg RT$. Eine Ableitung findet sich bei E. A. MOELWYN-HUGHES, *Physikalische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

$$W_E = \frac{e^{-E/RT} (E/RT)^{s-1}}{(s-1)!} = f_s e^{-E/RT} \quad [9.75]$$

Hierin bedeutet s die Zahl an Schwingungsfreiheitsgraden, die zur Aktivierungsenergie beitragen.

Es ist evident, daß die Aktivierungsgeschwindigkeit durch diesen Mechanismus beträchtlich erhöht werden kann, wenn der Faktor f_s entsprechend groß ist. Für die Isomerisierung des Cyclopropanes ist bei 764 K $E_a = 61,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; aus dem gemessenen Faktor $f_s = 5 \cdot 10^5$ berechnet sich $s = 7$. Da die Cyclopropanmolekel 9 Atome enthält, besitzt sie insgesamt $3N - 6 = 21$ Schwingungsfreiheitsgrade (Grundschrwingungen). Nach der Theorie von Hinshelwood würde also rund $\frac{1}{3}$ dieser Schwingungsfreiheitsgrade am Aktivierungsvorgang teilnehmen. Bis heute war es noch in jedem Falle möglich, einen Wert von $s < 3N - 6$ zu finden, der die beobachtete Aktivierungsgeschwindigkeit erklären konnte.

R.A. OGG, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 2079, hat für den Zerfall des N_2O_5 einen interessanten Kettenmechanismus vorgeschlagen, den man zuvor als exzeptionell bezeichnet hätte (die Indizes bedeuten hier nicht die Reaktionsordnung):



Die Stationaritätsbedingung liefert für $[\text{NO}_3]$ und $[\text{NO}]$:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k'_1[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{2k_3k_1}{k_2 + 2k_3}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

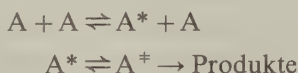
Die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung k'_1 ist also zusammengesetzt.

Da die LINDEMANN-HINSHELWOODSche Theorie den Abfall der Werte für k_{exp} mit Verringerung des Drucks nicht quantitativ erklären konnte, mußte das zugrunde liegende Modell modifiziert werden. Etwa um das Jahr 1928 fanden KASSEL et al. den grundlegenden Fehler des Modells. Es war angenommen worden, daß die Lebenszeiten für alle energiereichen Molekeln A^* dieselben seien, und zwar unabhängig vom Betrag an innerer Energie, der bei der Stoßanregung übertragen wurde. Nach dem neueren Modell zerfällt eine Molekel A^* um so rascher, je höher der über die Aktivierungsenergie hinaus aufgenommene Energieüberschuß ist; wegen ihrer Kurzlebigkeit haben die höher aktivierten Molekeln nur eine geringere Chance, vor ihrem Zerfall deaktiviert zu werden. Es konnte gezeigt werden, daß

die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls proportional $\left(1 - \frac{E_a}{E}\right)^{s-1}$ ist; hierin ist E_a die

Minimalenergie für einen Zerfall. Die nach diesem Modell erhaltene theoretische Gleichung steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (s. z. B. Abb. 9.31).

Bei hohen Drücken kann der Formalismus der Theorie des Übergangszustandes direkt auf unimolekulare Reaktionen angewandt werden, da in diesem Falle ein MAXWELL-BOLTZMANN'Sches Gleichgewicht zwischen den Molekeln des Ausgangsstoffes A und den aktivierten Komplexen A^* besteht. Nach MARCUS wird dies folgendermaßen formuliert:



Eine Molekel verändert sich stark bei ihrer Anhebung in den Übergangszustand, von dem aus sie zerfällt. Vom Standpunkt der Übergangstheorie aus sind solche Zwischenprozesse jedoch irrelevant, und wir können schreiben:

$$[A^\ddagger]/[A] = K^\ddagger$$

Durch Einsetzen in [9.69] erhalten wir:

$$k_1 = \frac{kT}{h} K^\ddagger = \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^\ddagger}{z} \quad [9.76]$$

Das schwierigste Problem ist allerdings, aus irgendwelchen Angaben einen vernünftigen Wert für z^\ddagger zu berechnen.

40. Reaktionen in Lösung

Es ist bis heute noch nicht möglich, eine vollständige theoretische Analyse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Lösungen durchzuführen; immerhin versteht man einige besondere Aspekte solcher Reaktionen recht gut. Die Stoßtheorie scheint beim ersten Blick nicht anwendbar zu sein, da es keine eindeutige Methode zur Berechnung der Stoßhäufigkeiten in Flüssigkeiten gibt. Bei genauerer Prüfung zeigt sich jedoch, daß sogar die gaskinetischen Gleichungen manchmal vernünftige Werte für die Häufigkeitsfaktoren ergeben.

Reaktionen 1. Ordnung wie der Zerfall von N_2O_5 , Cl_2O oder CH_2I_2 und die Isomerisierung des Pinens verlaufen in Gasphase und in Lösung etwa gleich schnell. Augenscheinlich ist die Größe der Geschwindigkeitskonstante unabhängig davon, ob die Molekel durch eine Lösemittelmolekel oder, wie bei der Gasreaktion, durch eine andere Molekel derselben Art aktiviert wird. Noch bemerkenswerter ist, daß viele Lösungsreaktionen 2. Ordnung, die vermutlich auch bimolekular sind, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten besitzen, die den von der gaskinetischen Stoßtheorie vorhergesagten sehr nahe kommen. Einige Beispiele hierfür zeigt die letzte Spalte der Tab. 9.9.

Reaktion	Lösemittel	E_a kJ mol ⁻¹	A dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	$A_{\text{ber}}/A_{\text{exp}}$
C ₂ H ₅ ONa + CH ₃ I	C ₂ H ₅ OH	81,6	$2,42 \cdot 10^{11}$	0,8
C ₂ H ₅ ONa + C ₆ H ₅ CH ₂ I	C ₂ H ₅ OH	83,3	$0,15 \cdot 10^{11}$	14,5
NH ₄ CNO → (NH ₂) ₂ CO	H ₂ O	97,1	$42,7 \cdot 10^{11}$	0,1
CH ₃ ClCOOH + OH ⁻	H ₂ O	108,4	$4,55 \cdot 10^{11}$	0,6
C ₂ H ₅ Br + OH ⁻	C ₂ H ₅ OH	89,5	$4,30 \cdot 10^{11}$	0,9
(C ₂ H ₅) ₃ N + C ₂ H ₅ Br	C ₆ H ₆	46,9	$2,68 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^9$
CS(NH ₂) ₂ + CH ₃ I	(CH ₃) ₂ CO	56,9	$3,04 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O → 2C ₆ H ₁₂ O ₆ (Saccharose)	H ₂ O(H ⁺)	107,9	$1,5 \cdot 10^{15}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$

Tab. 9.9 Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor nach [9.43] für Reaktionen in Lösungen; Vergleich mit berechneten Werten von A .

Die Erklärung für eine solche Übereinstimmung mag in folgender Überlegung liegen. Die Molekel irgendeines gelösten Stoffes muß über eine gewisse Strecke durch die Lösung diffundieren, bevor sie eine andere, reaktionsfähige Molekel trifft. Die Zahl solcher Zusammenstöße ist also niedriger als die in der Gasphase. Wenn sie sich aber einmal getroffen haben, dann bleiben die zwei reaktionsfähigen Molekeln ziemlich lange in unmittelbarer Nachbarschaft, umgeben von einem »Käfig« von Lösemittelmolekeln. Es können also wiederholte Zusammenstöße zwischen demselben Paar reaktionsfähiger Molekeln stattfinden. Dies bedeutet aber, daß die Zahl der chemisch wirksamen Stöße in Lösungen nicht stark von der in Gasen abweicht.

Es gibt allerdings auch Fälle, bei denen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten um Faktoren zwischen 10⁹ und 10⁻⁹ von den experimentell bestimmten Werten abweichen. Ein großer Wert für den Frequenzfaktor entspricht einem großen positiven Wert von ΔS^\ddagger ; ein kleiner Wert für den Frequenzfaktor entspricht einem negativen Wert für ΔS^\ddagger . Die Aktivierungsentropie hat bei Lösungen dieselbe Bedeutung wie bei Gasreaktionen. Bei Assoziationsreaktionen sind wegen der Entropieverringerung bei der Bildung des aktivierten Komplexes kleine Frequenzfaktoren zu erwarten. Ein Beispiel hierfür ist die MENSCHUTKIN-Reaktion, die in der Kombination eines Alkylhalogenids mit einem tertiären Amin besteht:



Bei solchen Reaktionen liegen die Werte für ΔS^\ddagger zwischen $-140 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $-200 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; sie sind gewöhnlich nahezu gleich dem Wert für die Reaktionsentropie (ΔS^\ominus).

In einem Gas wird die obere Grenze für die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion durch die Stoßhäufigkeit gesetzt, in einer Flüssigkeit jedoch durch die Häufigkeit der *ersten Begegnungen* zwischen den reagierenden Molekeln, die sich aufs Geratewohl durch die Lösung bewegen (BROWNSche Bewegung). SMOLUCHOWSKI behandelte 1917 ein ähnliches Problem in einer Theorie des Wachstums

kolloidalen Teilchen; hierbei diffundieren kleinere Teilchen durch die Lösung und vereinigen sich zu größeren, die wiederum an ihrer Oberfläche weitere Teilchen anlagern. DEBYE wandte diese Theorie auf Lösungsreaktionen an und berücksichtigte zusätzlich eine zwischenmolekulare potentielle Energie $U(r)$.

Wir wollen ein System aus beweglichen Molekeln A und festsitzenden Molekeln B betrachten. Die Molekeln von A diffundieren auf Geratewohl durch das System und stoßen mit den Molekeln B zusammen; bei jedem derartigen Zusammenstoß soll eine Reaktion stattfinden. Für den Fluß von A durch die Flächeneinheit gilt (D_A = Diffusionskoeffizient für A, C_A = Konzentration an A):

$$-J_A = -D_A \left[\frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{C_A}{kT} \frac{\partial U}{\partial r} \right] \quad [9.77]$$

Dies stellt eine Erweiterung des 1. Fickschen Gesetzes [4.75] dar; außer dem ersten Ausdruck in der Klammer, der die Diffusion berücksichtigt, haben wir nun noch einen zweiten Fluß, der durch die Kraft $\partial U / \partial r$ hervorgerufen wird. Die generalisierte Beweglichkeit u_A (Geschwindigkeit je Einheitskraft) wird durch die Einsteinsche Beziehung [10.32] mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft:

$$D_A / kT = u_A$$

Für den Fluß von A-Molekeln durch die Oberfläche einer Kugel vom Radius r gilt:

$$I_A = 4\pi r^2 J_A = -4\pi r^2 D_A \left[\frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{C_A}{kT} \frac{\partial U}{\partial r} \right] \quad [9.78]$$

Für $r \rightarrow \infty$ sei $C_A = C_A^0$ und $U = 0$; wenn $r = d_{12}$ wird, also gleich dem Stoßdurchmesser, dann ist $C_A = 0$ und $U = U(d_{12})$. Wir können nun [9.78] innerhalb dieser Grenzen integrieren*:

$$I_A \int_{d_{12}}^{\infty} \frac{e^{U/kT}}{r^2} dr = 4\pi D_A \int_0^{C_A^0} d(C_A e^{U/kT})$$

Hieraus erhalten wir:

$$I_A = - \frac{4\pi D_A C_A^0}{\int_{d_{12}}^{\infty} e^{U/kT} \frac{dr}{r^2}}$$

* Hierbei beachten wir, daß

$$d(C_A e^{U/kT}) = e^{U/kT} \left(C_A \frac{dU}{kT} + dC_A \right) \text{ ist.}$$

Da in Wirklichkeit nicht nur die Molekeln von A, sondern auch die von B beweglich sind, müssen wir D_A durch $D_A + D_B$ ersetzen. Wenn B die Konzentration C_B hat, ist $I_A C_B^0$ die maximale Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion 2. Ordnung gilt dann:

$$k_2 = \frac{4\pi(D_A + D_B)}{\int_{d_{12}}^{\infty} e^{U/kT} \frac{dr}{r^2}} \quad [9.79]$$

Wenn keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekeln zu berücksichtigen sind, ist $U = 0$. Für diesen speziellen Fall wird $\int_{d_{12}}^{\infty} dr/r^2 = 1/d_{12}$, und [9.79] erhält die folgende einfache Form:

$$k_2 = 4\pi d_{12}(D_A + D_B)$$

Diese Geschwindigkeitskonstante ist in molekularen Konzentrationen formuliert. Zur Umrechnung in molare Konzentrationen multiplizieren wir mit der Avogadro-Konstante:

$$k_2 = 4\pi d_{12}(D_A + D_B)L \quad [9.80]$$

Mit $d_{12} = 0,5 \text{ nm}$ und $D_A = D_B = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ als typischen Werten für den Stoßdurchmesser und den Diffusionskoeffizienten erhalten wir

$$k_2 = 7,6 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Aus der Stoßhäufigkeit würde sich für Gasreaktionen ein maximaler Wert für k_2 in der Größenordnung von $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnen. In Lösungen mag wegen des Käfigeffekts die Häufigkeit der chemisch wirksamen Stöße in derselben Größenordnung liegen wie bei Gasen. Die Geschwindigkeitskonstante bei Reaktionen in flüssiger Phase kann diesen Grenzwert jedoch nicht erreichen, da Reaktionen mit $k_2 > 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nicht mehr stoß-, sondern diffusionskontrolliert sind.

41. Nichtkatalysierte Reaktionen in heterogenen Systemen, Grenzflächenprozesse

Die Mehrzahl aller in Natur und Technik vorkommenden, physikalischen oder chemischen Vorgänge findet in heterogenen Systemen, also an Grenzflächen statt. Beispiele hierfür sind alle Auflösungs- und Kristallisationsvorgänge, Verdampfung und Kondensation, Adsorption und Desorption. Unter den chemischen

Reaktionen in heterogenen Systemen überwiegen wiederum die durch die besondere Natur der Grenzfläche katalysierten Reaktionen. Beispiele hierfür sind die Photosynthese in Pflanzen, die Isomerisierung von Erdölkohlenwasserstoffen, die Hydrierung des Stickstoffs, die Verbrennung des Ammoniaks zu NO (an Pt) und viele andere mehr. Da wir den katalysierten Reaktionen besondere Abschnitte vorbehalten haben (9-44 ... 9-46), wollen wir uns im folgenden nur mit nichtkatalysierten Reaktionen in heterogenen Systemen befassen. Die Grenzflächenphänomene selbst werden eingehend im 11. Kapitel besprochen.

Homogenreaktionen finden im Innern einer Phase statt. Im Gegensatz hierzu nennt man heterogene Reaktionen solche, bei denen der chemische Vorgang auf die Grenzschicht beschränkt ist. Für die Kinetik einer Grenzflächenreaktion muß also die Geschwindigkeit eine große Rolle spielen, mit der die Reaktionsteilnehmer an die Grenzfläche befördert werden. Alle von Natur aus hinreichend schnellen physikalischen oder chemischen Grenzflächenprozesse sind daher diffusionskontrolliert.

42. Reaktionen an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase, Kinetik der diffusionskontrollierten Auflösung

Ein physikalischer oder chemischer Auflösungs Vorgang wird durch die Geschwindigkeit von drei Einzelvorgängen bestimmt: der Geschwindigkeit der Zuführung des Solvens oder Agens aus der homogenen Phase, der Geschwindigkeit des eigentlichen Auflösungs Vorgangs (Sprengung des Gitters, Solvatisierung) und der Geschwindigkeit der Wegführung der Reaktionsprodukte oder der solvatisierten Bestandteile des Kristalls. Der langsamste unter diesen drei Vorgängen bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Ist z. B. der eigentliche Auflösungs Vorgang schnell gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer in der homogenen flüssigen Phase, dann ist die Kinetik des Gesamt Vorganges diffusionskontrolliert. Ist andererseits die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer groß gegenüber der Geschwindigkeit der Auflösung, dann bestimmt letztere die Geschwindigkeit des Gesamt Vorganges.

Tatsächlich sind die meisten Auflösungs Vorgänge diffusionsgesteuert. Auch durch noch so kräftiges Rühren kann man Turbulenz nur bis zu einem gewissen Abstand zur Grenzfläche erzeugen. Die Grenzfläche selbst ist mit einer festhaftenden Schicht überzogen, die sich durch Rühren nicht entfernen läßt. Diese laminare Schicht ist 10...100 µm dick; man kann sie so behandeln, als wäre sie ruhend (NERNST und BRUNNER, 1900). Den Konzentrationsverlauf für Lösemittel (gestrichelte Kurve) und gelösten Stoff (durchgezogene Kurve) zeigt schematisch Abb. 9.32.

In der Lösung haben wir zunächst eine konstante Konzentration des Solvens und des gelösten Stoffes. Innerhalb der NERNSTschen Diffusionsschicht nimmt dann die Konzentration an Solvens bis null ab, während gleichzeitig die Konzentration

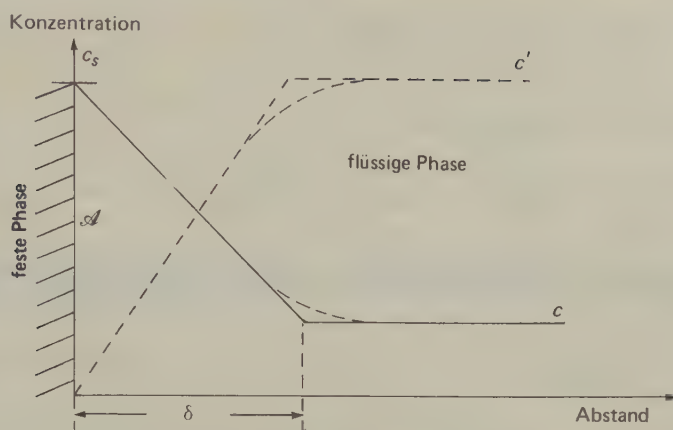


Abb. 9.32 Schematische Darstellung der Nernstschen Diffusionsschicht.

des Reaktionsproduktes (des aufgelösten Stoffes) bis zur Sättigungskonzentration zunimmt.

Die Nernstsche Diffusionsschicht bildet keine neue Grenzfläche. Vielmehr ist der Übergang zwischen der Diffusionsschicht und dem Inneren der Lösung fließend; es ist daher eine Vereinfachung, von einer Diffusionsgrenzschicht zu sprechen.

Da die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges, also die Auflösungsgeschwindigkeit des festen Stoffes, diffusionskontrolliert ist, muß sie dem Fickschen Diffusionsgesetz gehorchen. Für die Menge n des Stoffes, die in der Zeiteinheit von der Fläche \mathcal{A} diffundiert, gilt daher:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot \mathcal{A} \frac{dc}{dx}$$

Hierin sind D der Diffusionskoeffizient und $-dc/dx$ das Konzentrationsgefälle auf einer Strecke dx . Ein entsprechender Ansatz gilt für das Zudiffundieren des Solvens (mit umgekehrtem Vorzeichen, gestrichelte Kurve).

Wenn wir die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht mit δ , die Sättigungskonzentration des gelösten Stoffes mit c_s und die Konzentration dieses Stoffes im Inneren der Lösung mit c bezeichnen, gilt:

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{c_s - c}{\delta}$$

und

$$\frac{dn}{dt} = D \cdot \mathcal{A} \frac{c_s - c}{\delta} \quad [9.81a]$$

Um mit Konzentrationen rechnen zu können, dividieren wir die Menge der diffundierenden Teilchen durch das Volumen V , es ist also:

$$\frac{dn}{Vdt} = -\frac{D}{V} \cdot \mathcal{A} \frac{dc}{dx} = \frac{D\mathcal{A}}{V} \cdot \frac{c_s - c}{\delta}$$

Mit $dn/V = dc$ erhalten wir:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D\mathcal{A}}{V\delta} (c_s - c) \quad \text{oder} \quad \frac{dc}{c_s - c} = k_L dt$$

Hierin ist k_L die Geschwindigkeitskonstante des Auflösungsvorganges. Für diese gilt:

$$k_L = \frac{D\mathcal{A}}{V\delta}$$

Die Auflösungsgeschwindigkeit folgt also dem Gesetz für Reaktionen 1. Ordnung. Sie ist direkt proportional der Grenzfläche und umgekehrt proportional der Dicke der Diffusionsschicht. Die Dicke der Diffusionsschicht hängt ihrerseits von der Rührgeschwindigkeit ab; damit ist auch die Auflösungsgeschwindigkeit abhängig von der Rührgeschwindigkeit. Durch Integrieren der obigen Differentialgleichung erhalten wir:

$$\int_0^c \frac{dc}{c_s - c} = \int_0^t k_L dt \quad \text{und} \quad \ln \frac{c_s}{c_s - c} = k_L t$$

oder

$$c_s - c = c_s \cdot e^{-k_L t}$$

Für die Konzentration c gilt entsprechend:

$$c = c_s(1 - e^{-k_L t}) \quad [9.81 \text{ b}]$$

Die obigen Gleichungen gelten natürlich nur für Auflösungsvorgänge, die diffusionsgesteuert sind; mit ihnen läßt sich der Zahlenwert für k_L bestimmen.

Ob ein Auflösungsvorgang diffusionsgesteuert ist, können wir aus seiner Aktivierungsenergie ersehen. Verläuft nämlich der eigentliche Auflösungsvorgang an der Phasengrenzfläche sehr schnell, dann wird die Temperaturabhängigkeit von k_L im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D bestimmt. Dieser aber hängt von der Viskosität der Lösung ab. Der Zahlenwert des Diffusionskoeffizienten D nimmt für eine Temperaturerhöhung von 1 °C um etwa 2,5% zu. Für einen diffusionskontrollierten Auflösungsvorgang gilt näherungsweise

$$\frac{dk_L}{k_L} \approx 0,025 dT$$

und

$$\frac{d \ln k_L}{dT} \approx 0,025$$

Nun ist aber auch

$$\frac{d \ln k_L}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{und} \quad E_a \approx 0,025 RT^2$$

Wir können also für die Aktivierungsenergie von diffusionsgesteuerten Auflösungsvorgängen in Wasser einen Wert von

$$E_A \approx 0,025 \cdot 8 \cdot 300^2 \text{ J mol}^{-1} \approx 18 \text{ kJ mol}^{-1} (300 \text{ K})$$

berechnen.

Weicht der experimentell bestimmte Wert für die Aktivierungsenergie eines Auflösungsvorganges von diesem Näherungswert ab, dann ist der Vorgang nicht diffusionsgesteuert.

43. Reaktionen an der Grenzfläche zwischen fester und Gasphase

Eine heterogene Reaktion an der Grenzfläche zwischen Gasphase und festem Stoff erkennt man daran, daß ihre Geschwindigkeit von der relativen Größe der Grenzfläche zum Gesamtsystem abhängt. Häufig unterscheidet sich auch die Reaktionsordnung einer Grenzflächenreaktion von der Ordnung einer Reaktion in der homogenen Gasphase. Bei einer Anzahl von Reaktionen hat man gefunden, daß sie bei tieferen Temperaturen hauptsächlich an den Grenzflächen, bei höheren Temperaturen im Gasraum ablaufen. Das Arrheniusdiagramm derartiger Reaktionen besteht aus zwei linearen Abschnitten unterschiedlicher Steigung. Die steilere Gerade gehört zu der Homogenreaktion, die flachere zu der (katalysierten) Wandreaktion. Die Homogenreaktion benötigt also eine größere Aktivierungsenergie als die Wandreaktion.

Zur Diskussion der Druckabhängigkeit einer heterogenen Reaktion benützen wir die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme [11.25] in der folgenden Form:

$$V_{\text{ads}} = \frac{k_1 P}{1 + k_2 P}$$

Hierin ist V_{ads} das adsorbierte Volumen; k_1 und k_2 sind Konstanten, die von der Art des Gases und der festen Phase abhängen. Die Größe P bedeutet den Gasdruck über der festen Oberfläche.

Wenn es sich bei der heterogenen Reaktion z.B. um einen monomolekularen

Zerfall von Gasmolekeln handelt, muß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Oberflächenkonzentration des adsorbierten Gases sein, vorausgesetzt, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht nach einer chemischen Reaktion unverzüglich wieder einstellt:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{k_1 P}{1 + k_2 P}$$

Hiernach hängt nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Reaktionsordnung vom Druck des Gases über der Grenzfläche ab. Wenn bei kleinen Drücken die Grenzfläche nur wenig besetzt ist, können wir die Größe $k_2 P$ im Nenner gegen 1 vernachlässigen ($k_2 P \ll 1$). Dann aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Gasdruck, sie folgt also dem Gesetz für Reaktionen 1. Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot k_1 P$$

Bei hohen Drücken ist die Oberfläche der festen Phase voll mit den adsorbierten Molekeln besetzt ($k_2 P \gg 1$). Die Oberflächenkonzentration der reagierenden Molekeln und damit auch die Zerfallsgeschwindigkeit sind dann druckunabhängig geworden. Es gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{k_1}{k_2}$$

Ein solcher Vorgang ist nullter Ordnung.

Bei Gasdrücken zwischen diesen beiden Grenzbereichen liegt die Reaktionsordnung zwischen 0 und 1. Die kinetische Gleichung für diese gebrochene Reaktionsordnung lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k' P^n$$

Der Exponent n hat einen Zahlenwert zwischen 0 und 1.

Die oben abgeleiteten kinetischen Gleichungen gelten ziemlich genau für den Zerfall von AsH_3 , PH_3 und HCOOH an irgendwelchen Grenzflächen sowie für den Zerfall von HI , N_2O und NH_3 an metallischen Oberflächen. Bemerkenswert ist, daß viele Reaktionen, z.B. der Zerfall von HI und N_2O , in homogener Phase bimolekular, an Grenzflächen jedoch monomolekular verlaufen. Dies ist eine Konsequenz der Fixierung eines bestimmten Teils einer adsorbierten Molekel an die feste Oberfläche. Hierbei wird eine Bindung in der adsorbierten Molekel geschwächt; die Aktivierungsenergie für den Zerfall ist also bei einer adsorbierten Molekel kleiner als für eine Molekel in der Gasphase. Bei fester Bindung an die Oberfläche (Chemisorption) kann die adsorbierte Molekel auch ohne einen aktivierenden Zusammenstoß zerfallen (Katalyse). Heterogene Reaktionen dieser Art können gleichzeitig neben einer Reaktion in der Gasphase stattfinden. Dabei überwiegt, wie schon erwähnt, bei höheren Temperaturen die Homogenreaktion und bei niederen Temperaturen die Grenzflächenreaktion.

44. Katalyse

Das Wort *Katalyse* wurde 1835 von BERZELIUS geprägt. Nach ihm sind Katalysatoren *Stoffe, die durch ihre bloße Gegenwart chemische Reaktionen hervorrufen, welche sonst nicht stattfinden würden*. Die chinesische Bezeichnung *Tsu Mei* ist bildhafter; hierunter versteht man auch einen Heiratsvermittler. (In dieser Wahl steckt eine Theorie der katalytischen Wirkung.) Die Vorstellung der Katalyse reicht weit in die Geschichte der Chemie zurück. In einem arabischen Manuskript aus dem 14. Jahrhundert beschrieb AL ALFANI das *Xerion*, ein *Aliksir* (»Elixier«), das die Kranken heilt und unedle Metalle in Gold verwandelt, ohne selbst die geringste Veränderung zu erfahren. Forscher aller Zeiten wurden durch die Idee fasziniert, daß die Spur eines Katalysators enorme chemische Umsätze hervorrufen kann.

WILHELM OSTWALD war der erste, der darauf hinwies, daß ein Katalysator zwar die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, nicht jedoch deren Gleichgewichtslage beeinflusst. Seine berühmte Definition war: *Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert, selbst jedoch nicht zu den Produkten dieser Reaktion gehört*.

OSTWALD zeigte durch ein einfaches Argument auf der Basis des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik, daß ein Katalysator die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion gar nicht verändern kann. Wir betrachten eine Gasreaktion, die von einer Volumenänderung begleitet ist. Das Gas befinde sich in einem Zylinder, der mit einem beweglichen Kolben verschlossen ist. Der Katalysator sei in einem kleinen Behälter im Innern des Zylinders; dieser Behälter kann beliebig von außen geöffnet oder geschlossen werden. Würde sich nun die Gleichgewichtslage durch Öffnen des Behälters mit dem Katalysator verändern, dann änderte sich auch der Druck, der Kolben würde sich nach innen oder außen bewegen, und man könnte nach diesem Prinzip ein Perpetuum mobile 1. Art konstruieren.

Da nun ein Katalysator keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts haben kann, muß er die Hin- und Rückreaktion in gleicher Weise beschleunigen. Wenn ein bestimmter Katalysator also die Esterhydrolyse beschleunigt, muß er andererseits auch die Veresterung von Alkoholen beschleunigen. Die Hydrierungskatalysatoren wie Nickel oder Platin sind auch gute Dehydrierungskatalysatoren: Enzyme wie Pepsin oder Papain, die die Spaltung von Peptiden beschleunigen, müssen auch deren Synthese aus Aminosäuren katalysieren. In bestimmten Fällen liegt das Gleichgewicht allerdings so weit auf einer Seite, daß die Katalyse der Rückreaktion nicht beobachtet werden kann.

Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß auch die Ostwaldsche Definition noch zu eng ist. Eine ganze Reihe von Reaktionen, insbesondere solche in biologischen Systemen sowie Polymerisationsreaktionen, finden ohne einen »Katalysator« (Enzyme, Initiatoren) überhaupt nicht statt. Außerdem sind viele technische Katalysatoren und praktisch alle Biokatalysatoren hochspezifisch, sie haben also einen Einfluß auf den Reaktionsmechanismus und damit auf die Art der Produkte. Mit denselben Ausgangsstoffen, aber unterschiedlichen Katalysatoren, er-

hält man also verschiedene Produkte. So liefert Propen mit LEWIS-Säuren (FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren) ein Gemisch oligomerer Olefine, mit ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren hingegen das isotaktische Polypropylen (*stereospezifische Katalyse*).

Besonders eingehend hat sich A. MITTASCH in den dreißiger Jahren bei der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik mit dem Phänomen der Katalyse beschäftigt. Nach MITTASCH ist ein Katalysator ein Stoff, *der eine Reaktion hervorrufen, ihre Geschwindigkeit verändern und sie einen bestimmten Weg führen kann*. In jedem Falle bildet der Katalysator mit den Ausgangsstoffen *hochreaktive Zwischenprodukte*, die dann unter Regenerierung des Katalysators zu den Endprodukten weiterreagieren.

Wir unterscheiden grundsätzlich zwischen *Homogenkatalyse* und *Heterogenkatalyse*. Im ersteren Fall findet die gesamte Reaktion in *einer* Phase, im letzteren jedoch in Phasengrenzflächen statt. Die Heterogenkatalyse wird daher auch Kontakt- oder Grenzflächenkatalyse genannt (11-15). Die Homogenkatalyse wurde vor allem an Lösungsreaktionen untersucht. Sehr viele Oxidations-, Reduktions- und hydrolytische Reaktionen sowie zahlreiche organische Umsetzungen sind homogenkatalysierte Reaktionen. Bei sehr vielen Verseifungs- und Kondensationsreaktionen spielen H^+ - und OH^- -Ionen eine große Rolle (Homogenkatalyse durch Säuren und Basen, 10-29).

45. Homogenkatalyse

Bei einem katalysierten Prozeß in homogener Phase findet die Katalyse im ganzen Reaktionsraum gleichmäßig statt. Ein Beispiel für die Homogenkatalyse in der Gasphase ist die thermische Spaltung von Ethern (vorwiegend in Olefine und Wasser) in Gegenwart von Ioddampf. Die Zerfallsgeschwindigkeit läßt sich durch Zugabe von einigen % I_2 oft um einen Faktor von einigen 10^2 steigern. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

$$\frac{-d[Ether]}{dt} = k_2 [I_2][Ether]$$

Diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration ist charakteristisch für homogene Katalyse. (Dieser Katalysatorkonzentration entspreche bei der heterogenen Katalyse die Konzentration an aktiven Zentren.)

Der Katalysator wirkt durch die Erniedrigung der Gesamtaktivierungsenergie der Reaktion, indem er Teilreaktionen mit niedrigerer Aktivierungsenergie hervorruft, an denen er selbst teilnimmt. In dem beschriebenen Beispiel ist für die unkatalysierte Pyrolyse $E_a = 210 \text{ kJ mol}^{-1}$, für die katalysierte 140 kJ mol^{-1} . Der wahrscheinlichste Mechanismus ist $I_2 \rightarrow 2I$, gefolgt von einer Spaltung der

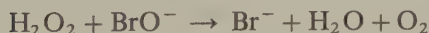
Etherbindung durch die Iodatome unter Bildung von Radikalen. Letztlich wird das eingesetzte Iod zurückgebildet.

Die organische Chemie bietet zahlreiche Beispiele für katalysierte Reaktionen in homogener flüssiger Phase. Hierzu gehört die saure Esterhydrolyse ebenso wie die Veresterung unter dem Einfluß saurer Katalysatoren (10-29), die Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Alkylchloriden oder -bromiden unter dem Einfluß von AlCl_3 und die Oxidation ungesättigter Fettsäuren durch Luftsauerstoff unter dem Einfluß von Schwermetallionen (oxidative Härtung von Anstrichmitteln).

Bei der Oxidation von SO_2 zu SO_3 durch NO_2 und O_2 sowie bei der sauren Esterhydrolyse wirkt der Katalysator gemäß der alten, engeren Definition: Er beschleunigt Hin- und Rückreaktion in gleichem Maße. Zur Erklärung der FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation können wir diese Definition der Katalysatorwirkung schon nicht mehr anwenden. Das Aluminiumchlorid wirkt in gewissen Grenzen spezifisch (intermolekulare HCl - oder HBr -Abspaltung); außerdem kann an dem katalysatorfreien System kein Gleichgewichtszustand definiert werden. Die Reaktion ist auch nicht rückläufig in dem Sinne, daß man dem Reaktionsprodukt, also einem aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoff, Aluminiumchlorid und HCl zugeben könnte, um zu einem aromatischen Kohlenwasserstoff und einem Alkylchlorid zu gelangen. Ein analoges Beispiel wäre die technisch ebenfalls sehr wichtige Oxidation des Ethens zu Ethylenoxid unter dem Einfluß von Silberkatalysatoren.

Manchmal wirkt eines der Reaktionsprodukte als Katalysator für die Gesamtreaktion; eine solche Reaktion nennt man *autokatalytisch*. Bei normalen, katalysierten oder nichtkatalysierten Reaktionen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von Anbeginn an langsam ab oder bleibt allenfalls konstant (Reaktionen nullter Ordnung). Bei autokatalytischen Reaktionen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum an, um hernach rasch auf null abzufallen. Autokatalysiert ist z. B. die Redoxreaktion zwischen Permanganationen und Oxalsäure. Die Mangan(II)ionen beschleunigen die Oxidation der Oxalsäure zu CO_2 ; bei der Titration von Oxalsäure mit KMnO_4 entfärbt sich die Lösung nach Zugabe der ersten Tropfen nur langsam. Wenn sich eine gewisse Menge an Mangan(II)ionen gebildet hat, verläuft die Reaktion nahezu momentan.

Eine Anzahl von Redoxreaktionen wird in der Weise katalysiert, daß der Katalysator sowohl in seiner oxidierten als auch in seiner reduzierten Form wirkt. Dies zeigt die Disproportionierung von H_2O_2 unter dem Einfluß von Bromidionen:



Dies kann als eine ionische Kettenreaktion aufgefaßt werden, bei der die Kettenträger (reaktive Spezies) nicht aus dem System selbst stammen, sondern diesem erst zugegeben werden müssen.

Allen katalysierten Reaktionen ist gemeinsam, daß ihre (Gesamt)-Aktivierungsenergie durch die Gegenwart des Katalysators beträchtlich erniedrigt wird. Ein-

gehende Untersuchungen hierüber stammen von SCHWAB et al.*. Eine noch allgemeinere Aussage liefert die Theorie des Übergangszustandes: Katalyse beruht auf der Existenz eines Mechanismus für die *Erniedrigung der freien Aktivierungsenthalpie* (ΔG^\ddagger). Dies wird dadurch erreicht, daß die Reaktion einen anderen Weg geleitet wird. Zu dem neuen Mechanismus gehört ein neuer Übergangszustand mit einer niedrigeren freien Energie als der bei der unkatalysierten Reaktion. Aber auch bei der Katalyse kann sich das Entropieglied ($T\Delta S^\ddagger$) bemerkbar machen; es gibt eine ganze Anzahl katalysierter Reaktionen, bei denen die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit auf die Erhöhung der Aktivierungsentropie in Gegenwart eines Katalysators zurückzuführen ist.

46. Enzymatische Katalyse

Die von den Chemikern entwickelten Katalysatoren werden, so erstaunlich ihre Wirkungen auch sind, von den Enzymen lebender Zellen in ihrer katalytischen Aktivität weit übertroffen. So erfordert die Synthese eines Proteins im Laboratorium ausgeklügelte Apparate und viele mühselige Einzelsynthesen; dieselbe Synthese wird von lebenden Zellen rasch und kontinuierlich in einem »Eintopfverfahren« durchgeführt. Dies ist wegen der kurzen Lebenszeit der Proteine im Körper auch notwendig; so zeigten die Experimente von SCHOENHEIMER mit radioaktiv markierten Substanzen, daß Proteine in Rattenleber eine mittlere Lebenszeit von nur 10 Tagen haben. Die Leberzellen regenerieren sich aber nicht nur dauernd selbst, sie produzieren auch Glycogen (»tierische Stärke«) aus Glucose sowie Harnstoff als Endprodukt des N-Stoffwechsels, und sie »entgiften« zahlreiche physiologisch gefährliche Substanzen (durch chemische Abwandlung in der Weise, daß eine Ausscheidung über die Nieren im Harn ermöglicht wird). Andere Zellen erreichen zwar nicht diese erstaunliche Vielfältigkeit der enzymatischen Leistungen der Leberzellen, führen aber dennoch zahlreiche chemische Synthesen durch.

Enzyme werden von lebenden Zellen synthetisiert, zeigen ihre Wirkung aber auch unabhängig vom lebenden Organismus. E. BUCHNER konnte als erster zeigen (1897), daß auch zellfreie Filtrate, die die Enzyme in gelöster Form enthielten, ihre spezifische Wirkung ausübten. Alle bekannten Enzyme sind Proteine mit Molmassen meist zwischen 10 kg mol^{-1} und 10^3 kg mol^{-1} und Molekeldurchmessern zwischen 10 nm und 100 nm. Die Katalyse mit diesen »makromolekularen Katalysatoren« stellt einen Übergang von der Homogen- zur Heterogenkatalyse dar; man nennt sie daher manchmal mikroheterogen. Grundlage für eine theoretische Diskussion ist die Bildung einer Zwischenverbindung aus Enzym und Substrat in Lösung. Enzyme sind hochwirksam und meist hochspezifisch in ihrer katalytischen Wirkung. Die *Katalase*, ein Eisenporphyrinprotein, bewirkt

* G. M. SCHWAB, H. S. TAYLOR, R. SPENCE, *Catalysis*, Van Nostrand, New York 1937.

eine rasche Zersetzung von Wasserstoffperoxid, das ein schweres Gewebegift ist. Eine Katalasemolekel kann bei 303 K in einer Minute $5 \cdot 10^6$ Molekeln H_2O_2 zersetzen. Die *Urease* katalysiert die Hydrolyse des Harnstoffs zu Ammoniumcarbonat noch in einer Verdünnung von $1 : 10^7$. Sie hat jedoch keinen meßbaren Einfluß auf die Hydrolysegeschwindigkeit substituierter Harnstoffe. *Pepsin* katalysiert die Hydrolyse des Peptids Glycyl-L-glutamyl-L-tyrosin, es ist jedoch völlig unwirksam, wenn eine der Aminosäuren in diesem Peptid in der D-Konfiguration vorliegt oder wenn das Enzym chemisch etwas abgewandelt wird. Viele Enzyme sind allerdings nicht streng selektiv, sondern zeigen eine gewisse Wirkung auch auf Substrate, die dem natürlichen Substrat chemisch ähnlich sind.

Man kennt heute mehr als 2000 verschiedene Enzyme; viele von diesen wurden in chemisch einheitlicher Form isoliert, etwa 200 davon konnten kristallisiert werden. Enzyme werden nach ihrer katalytischen Wirkung in 6 Klassen eingeteilt: 1. Oxidoreduktasen (Redoxreaktionen), 2. Transferasen (Übertragung funktioneller Gruppen zwischen Substratpaaren), 3. Hydrolasen (hydrolytische Spaltung), 4. Lyasen (Abspaltung von Gruppen unter Bildung von Doppelbindungen oder Anlagerung von Gruppen an Doppelbindungen), 5. Isomerasen (Isomerisierungsreaktionen), 6. Ligasen (Bildung von Bindungen unter gleichzeitiger Spaltung von ATP).

47. Kinetik der enzymatischen Reaktionen

Enzymkatalysierte Reaktionen unterscheiden sich von anderen katalysierten Reaktionen in homogener Phase durch das Phänomen der *Sättigung* an Substrat. Ein analoges Phänomen beobachten wir jedoch bei der heterogenen Katalyse in Anwesenheit eines großen Überschusses an Ausgangsstoffen. Bei niedriger Substratkonzentration ist die Reaktionsgeschwindigkeit v zu jedem Zeitpunkt proportional der jeweiligen Substratkonzentration; die Reaktion ist also 1. Ordnung. Bei zunehmender Ausgangskonzentration an Substrat, jedoch konstanter Enzymkonzentration, geraten wir in einen Bereich gebrochener Ordnung zwischen 1 und 0. Bei sehr hohen Substratkonzentrationen wird die Reaktionsgeschwindigkeit konstant, läßt sich also über einen bestimmten Grenzwert hinaus (v_{\max}) nicht mehr steigern: Reaktion nullter Ordnung.

Dieser Effekt der Sättigung wurde zuerst von V. HENRI (1903) durch die Annahme der Bildung eines Komplexes aus Enzym E mit Substrat S (als vorgelagerter Reaktion) gedeutet. Die Formulierung wurde später von MICHAELIS und MENTEN* sowie von G. E. BRIGGS und J. B. S. HALDANE (1925) erweitert. HENRI nahm an, daß der Komplex im Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen steht und daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Enzymreaktion der Zerfall des Komplexes in die Reaktionsprodukte sei. Der einfachste Mechanismus dieser Art läßt sich folgendermaßen formulieren:

* L. MICHAELIS, M. L. MENTEN, *Biochem. Z.* 49 (1913) 333.



Beide Teilreaktionen werden als reversibel betrachtet; liegt das zweite Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte oder geht $P \rightarrow 0$, so kann die Rückbildung von ES aus $E + P$ vernachlässigt werden ($k_{-p} \ll k_p$). Die nun folgende Ableitung stammt von Briggs und Haldane. Es sei $[E]$ die gesamte Enzymkonzentration (Summe aus freiem und gebundenem Enzym), $[ES]$ die Konzentration an Enzym-Substrat-Komplex, $[E] - [ES]$ die Konzentration an freiem Enzym und $[S]$ die Substratkonzentration. Letztere ist relativ zu $[E]$ so groß, daß die im ES-Komplex gebundene Menge an S relativ zur Gesamtmenge an S vernachlässigt werden kann. Für die Bildungsgeschwindigkeit von ES gilt dann:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_s([E] - [ES])[S]$$

ES verschwindet nach zwei Mechanismen wieder aus dem System: der Rückbildung von $E + S$ und dem Zerfall in $E + P$. Es ist also:

$$-\frac{d[ES]}{dt} = k_{-s}[ES] + k_p[ES]$$

Nach einer gewissen Anlaufzeit erreicht das System einen stationären Zustand, bei dem in derselben Zeit gleich viele Molekeln des Komplexes ES gebildet werden wie zerfallen; es gilt dann:

$$k_s([E] - [ES])[S] = k_{-s}[ES] + k_p[ES]$$

und

$$\frac{[S]([E] - [ES])}{[ES]} = \frac{k_{-s} + k_p}{k_s} = K_M$$

Die zusammengesetzte Konstante K_M nennt man die MICHAELIS-Konstante. Für die Konzentration des ES-Komplexes im stationären Zustand gilt nun:

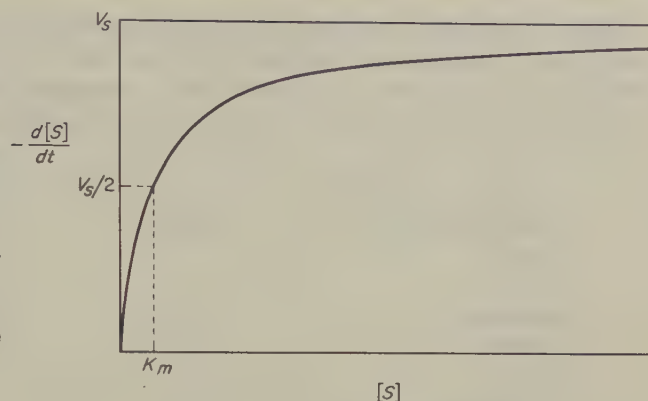
$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M + [S]} \quad [9.82]$$

Die Anfangsgeschwindigkeit v einer enzymatischen Reaktion ist proportional der Konzentration des ES-Komplexes; es ist also:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k_p \frac{[E][S]}{K_M + [S]} \quad [9.83]$$

Diese Beziehung nennt man die *Michaelis-Menten-Gleichung*. Sie enthält in dieser

Abb. 9.33 Graphische Darstellung der Michaelis-Menten-Gleichung [9.83]. Man beachte, daß die Substratkonzentration gleich der Michaeliskonstanten wird, $[S] = K_M$, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte der Maximalgeschwindigkeit abgesunken ist.



Form noch die gesamte Enzymkonzentration $[E]$. Diese läßt sich durch folgende Betrachtung eliminieren. Einen Grenzwert der Reaktionsgeschwindigkeit (Sättigung, vgl. Abb. 9.33) erhält man für $[S] \gg K_M$, also bei sehr hohen Substratkonzentrationen. Für diese Grenzggeschwindigkeit gilt:

$$v_{\max} = k_p [E]$$

Wenn wir [9.83] durch diese Gleichung dividieren, erhalten wir:

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{k_p \frac{[E][S]}{K_M + [S]}}{k_p [E]}$$

und

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad [9.84]$$

Diese abgewandelte Form der Michaelis-Menten-Gleichung enthält nur noch relativ einfach zu bestimmende Größen; sie definiert eine quantitative Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der enzymatischen Reaktion und der Substratkonzentration $[S]$, wenn entweder v_{\max} oder K_M bekannt ist.

Eine wichtige Beziehung erhalten wir für den Fall $v = v_{\max}/2$. Es ist dann:

$$\frac{v_{\max}}{2} = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

$$K_M = [S]$$

Für $v = v_{\max}/2$ wird K_M gleich der Substratkonzentration (K_M hat die Dimension

einer Konzentration, als Einheit wird meist $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ gewählt). Der Zahlenwert von K_M hängt noch vom pH-Wert und von der Temperatur ab. Bei nicht streng substratspezifischen Enzymen gehört zu jedem Substrat ein bestimmter Wert für K_M . Tab. 9.11 zeigt Werte von K_M für einige Enzyme.

Enzym und Substrat	$K_M/\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Katalase	
H_2O_2	25
Hexokinase	
Glucose	0,15
Fructose	1,5
Chymotrypsin	
N-Benzoyltyrosinamid	2,5
N-Formyltyrosinamid	12,0
N-Acetyltyrosinamid	32
Glycyltyrosinamid	122

Tab. 9.11 Werte für die MICHAELIS-MENTEN-Konstante für einige Enzyme (nach LEHNINGER, *Biochemie*, Verlag Chemie, Weinheim).

Bei vielen enzymatischen Reaktionen ist k_s und $k_{-s} \gg k_p$; es gilt dann näherungsweise:

$$K_M = \frac{k_{-s}}{k_s}$$

Unter diesen Bedingungen ist K_M augenscheinlich die Dissoziationskonstante des ES-Komplexes:

$$K_S = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

Leider werden in der Literatur K_M und K_S nicht selten verwechselt. K_M sollte nicht als die Dissoziationskonstante des ES-Komplexes aufgefaßt werden, wenn nicht experimentell bestätigt wurde, daß k_p gegenüber k_{-s} und k_s vernachlässigt werden kann.

Für praktische Zwecke wandelt man [9.84] algebraisch in eine der folgenden, linearen Beziehungen um.

LINEWEAVER-BURK:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}} \quad [9.85]$$

EADIE-HOFSTEE:

$$v = - \frac{v}{[S]} K_M + v_{\max} \quad [9.86]$$

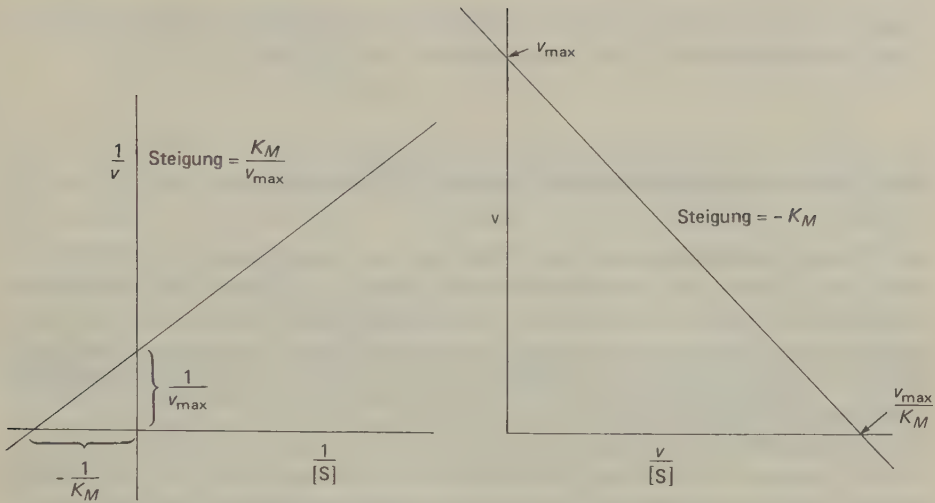


Abb. 9.34 Praktische Bestimmung von K_M und v_{\max} bei enzymatischen Reaktionen. Links: nach Lineweaver-Burk. Rechts: nach Eadie-Hofstee. (Nach Lehninger, *Biochemie*, loc. cit.).

Abb. 9.34 zeigt Diagramme, die mit diesen Gleichungen erhalten werden. Die doppeltreziproke Darstellung der Lineweaver-Burk-Beziehung hat den Vorteil, daß v_{\max} recht genau aus dem Ordinatenabschnitt bestimmt werden kann; Entsprechendes gilt für die Bestimmung von K_M aus dem Abszissenabschnitt. Das Eadie-Hofstee-Diagramm liefert nicht nur v_{\max} und K_M in sehr einfacher Weise, sondern vergrößert auch Abweichungen von der Linearität, die bei einem Lineweaver-Burk-Diagramm möglicherweise nicht beobachtbar sind und die zum Erkennen kooperativer Vorgänge (z. B. Änderung der Enzymaktivität während der katalytischen Reaktion) dienen.

Es ist nützlich, an dieser Stelle noch einmal enzymatische und nichtenzymatische Katalyse zu vergleichen. Bei der heterogenen Katalyse wird das Substrat am Katalysator chemisorbiert. Diesem Vorgang entspricht die Bildung des ES-Komplexes mit der Konsequenz, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Substratkonzentration zunimmt und bei Sättigung aller Bindungsstellen am Enzym einen Grenzwert annimmt. Die Michaelis-Menten-Gleichung entspricht der LANGMUIRSchen Adsorptionsisothermen.

Die enzymatische Katalyse ist sehr wirksam; es wurden Reaktionsbeschleunigungen bis zum 10^{14} -fachen der Geschwindigkeit der nichtkatalysierten Reaktion beobachtet. Die Ursachen hierfür sind eine starke Verringerung der Aktivierungsenthalpie und eine Vergrößerung der Aktivierungsentropie; hierin entspricht die enzymatische Katalyse der nichtenzymatischen (9-45).

Die enzymatische Katalyse ist hochspezifisch. Substrat und Bindungsstelle(n) sind komplementär; es werden also nur die »richtigen« Substratmolekeln ans Enzym gebunden. Im ES-Komplex sind die katalytisch wirkenden Gruppen des Enzyms (und gegebenenfalls des Coenzyms) und die Substratmolekel optimal

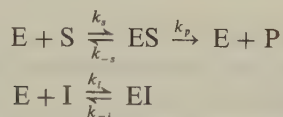
orientiert. Hierin liegt eine Analogie zu den stereospezifischen (ZIEGLER-NATTA-) Komplexkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen.

48. Hemmung der enzymatischen Wirkung

Die Wirkung von Enzymen läßt sich hemmen oder unterdrücken. Dieses Phänomen ist vergleichbar der »Vergiftung« von Katalysatoren; seine Untersuchung hat wesentlich zu unserem Verständnis enzymatischer Mechanismen und zur Aufklärung der molekularen Grundlage für viele biologische Vorgänge beigetragen. Hierzu gehören auch die Kontrollmechanismen in einer Zelle und die Wirkungsweise verschiedener Drogen.

Wir unterscheiden zwei Arten von Enzymhemmung, die *reversible* und die *irreversible Hemmung* (Inhibierung). Die letztere kommt meist durch die Zerstörung oder Modifizierung einer oder mehrerer funktioneller Gruppen des Enzyms zustande. Die reversible Hemmung kann nach zwei Mechanismen geschehen. Bei der *kompetitiven Hemmung* setzt sich die hemmende Molekel selbst an jene Stelle des Enzyms, die sonst von der Substratmolekel besetzt wird. (In manchen Fällen verbindet sich der »Inhibitor« mit dem *Substrat* und blockiert die Stelle, mit der sich das Substrat ans Enzym lagern sollte.) Der Effekt der kompetitiven Hemmung kann durch eine Erhöhung der Substratkonzentration verringert oder aufgehoben werden. Dies ist bei der *nichtkompetitiven Hemmung* nicht möglich. Bei dieser Art von Hemmung beeinflußt der Inhibitor die Aktivität des Enzyms, ohne die aktive Stelle im eigentlichen Sinne zu blockieren.

Die reversible Hemmung kann quantitativ durch die MICHAELIS-MENTEN-Gleichung behandelt werden. Das kinetische Schema beruht auf den folgenden Reaktionen:



In der konventionellen Enzymliteratur ist es üblich, Gleichgewichtskonstanten als Dissoziationskonstanten zu formulieren. Für die Enzymhemmung gilt daher:

$$\frac{[\text{E}][\text{I}]}{[\text{EI}]} = K_I$$

K_I ist demnach die Dissoziationskonstante des Enzym-Inhibitor-Komplexes. Für die Gesamtkonzentration an Enzym gilt:

$$[\text{E}] = [\text{ES}] + [\text{EI}]$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt dann:

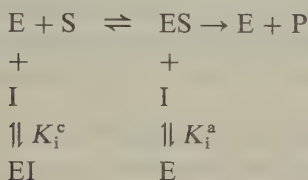
$$v = \frac{v_{\max} [S]}{[S] + K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right)} \quad [9.87]$$

Die Maximalgeschwindigkeit v_{\max} ist dieselbe wie in Abwesenheit eines Inhibitors; die für eine bestimmte Substratkonzentration gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch kleiner. Wenn wir [9.87] nach LINEWEAVER-BURK umformulieren:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}},$$

erhalten wir immer noch eine lineare Beziehung. Die Steigung der Geraden ist nun jedoch eine lineare Funktion der Konzentration an Inhibitor.

Wird der Inhibitor auch vom Enzym-Substratkomplex gebunden, so gilt folgendes Reaktionsschema:



Die Bindung von I an den ES-Komplex wird nach LAIDLER und BUNTING als *antikompetitive* Hemmung bezeichnet, da sie mit steigender Substratkonzentration (Zunahme von $[ES]$) zunimmt. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet für diesen recht verbreiteten Fall der *gemischten* Hemmung

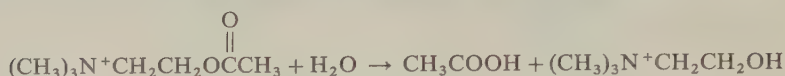
$$v = \frac{v_{\max} [S]}{[S] \left(1 + \frac{[I]}{K_i^a} \right) + K_m \left(1 + \frac{[I]}{K_i^c} \right)}$$

Ein Sonderfall der gemischten Hemmung ist die *nichtkompetitive* Hemmung, die dann beobachtet wird, wenn $K_i^a = K_i^c$. Die MICHAELIS-Konstante (Substratkonzentration für halbmaximale Geschwindigkeit) ändert sich dann durch den Inhibitor nicht.

49. Die Acetylcholinesterase als typisches Beispiel für eine Enzymreaktion

Die Acetylcholinesterase (ACE) ist ein gutes Beispiel für die Diskussion von Enzymreaktionen. Wegen ihrer physiologischen Bedeutung und wegen der ACE-Hemmung durch bestimmte Insektizide und Nervengase wurde sie eingehend

untersucht. Die ACE katalysiert die Hydrolyse von Acetylcholin (AC):

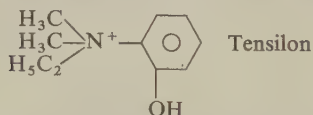


Das AC ist der chemische Überträger an den Synapsen zwischen peripheren Nervenendigungen und Muskeln. Bei der Ankunft eines elektrischen Impulses gibt das Ende eines Nerven AC frei. Dieses diffundiert durch den synaptischen Spalt von etwa 20 nm und depolarisiert die postsynaptische Membran, indem es deren Permeabilität für Na^+ - und K^+ -Ionen abrupt erhöht. (Wie dies geschieht, ist noch unerforscht.) Das Enzym ACE katalysiert nun die Entfernung des AC aus der »Übersetzerstation« innerhalb eines Bruchteils einer Millisekunde; hierdurch wird der Kanal wieder für einen weiteren Übertragungsimpuls frei gemacht. ACE gehört zu den aktivsten Enzymen, die wir kennen.

Die Enzymaktivität können wir durch die *molekulare Aktivität* (Wechselzahl, turnover number) messen; hierunter verstehen wir die Zahl der Substratmolekeln, die in der Zeiteinheit mit einer einzelnen Enzymmolekel reagieren. Für die ACE beträgt diese Zahl etwa 10^6 min^{-1} bei 37°C . Tab. 9.12 zeigt die Wechselzahl für eine Anzahl anderer Enzyme.

Die Michaeliskonstante für die ACE ist $K_M = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ bei 298 K. Zu den kompetitiven Inhibitoren für ACE zählen Alkylammoniumionen, z. B. $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ mit $K_I = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ mit $K_I = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Ein noch viel wirksamerer kompetitiver Inhibitor ist das Eserin mit $K_I = 6,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

Ein Beispiel für einen nichtkompetitiven Inhibitor, der mit dem Enzym-Substrat-Komplex reagiert, ist das Tensilon mit $K_I = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

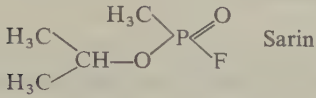


ACE kann auch irreversibel inhibiert werden; hierbei reagiert der Inhibitor mit der aktiven Stelle in einer Weise, daß weder Enzym noch Inhibitor unverändert

Kohlensäureanhydrase C	36000000
Δ^5 -3-Ketosteroidisomerase	17100000
β -Amylase	1100000
β -Galactosidase	12500
Phosphoglucomutase	1240
Succinatdehydrogenase	1150

Tab. 9.12 · Wechselzahl (turnover number) für einige Enzyme (Molekeln $\cdot \text{min}^{-1}$ bei $20 \cdots 38^\circ\text{C}$); nach LEHNINGER, *Biochemie*, loc. cit.,

wiedergewonnen werden können. In diese Verbindungsklasse fallen verschiedene Organophosphorverbindungen, z. B. das als Nervengas entwickelte Sarin:



Solche irreversiblen Inhibitoren können zur Festlegung der aktiven Stelle(n) der Enzymmolekel benützt werden. Hierzu unterwirft man die EI-Verbindung der partiellen Hydrolyse und untersucht, an welcher Stelle der entstehenden niedermolekularen Peptide der Inhibitor gebunden ist. Die ACE besitzt eine »Bindungs-« und eine katalytische Stelle, die anionische und die Esterasestelle. Die Wirksamkeit der Organophosphorinhibitoren beruht darauf, daß sie die OH-Gruppe des für die Hydrolyse von AC verantwortlichen Serinrestes phosphorylieren.

10. Kapitel

Elektrochemie I: Ionen

Im Universum gibt es nur Alkali und Säure, hieraus setzt die Natur alle Dinge zusammen.

OTTO TACHENIUS (1671)

Im atomaren Bereich sind alle chemischen Wechselwirkungen elektrischer Natur; in weitestem Sinne ist also alle Chemie Elektrochemie. In einem engeren Sinne versteht man unter Elektrochemie die Wissenschaft, die sich mit der Natur der Elektrolyte und mit den Vorgängen an Elektroden befaßt, welche mit Elektrolyten in Berührung stehen. Unser besonderes Interesse gilt dabei der Elektrochemie von Lösungen – ging doch die physikalische Chemie als ausgeprägte Wissenschaft zuerst aus diesem Gebiet hervor. Das erste Periodikum dieser Wissenschaft, die *Zeitschrift für physikalische Chemie*, wurde 1887 von WILHELM OSTWALD gegründet. In ihren ersten Bänden finden sich vor allem Beiträge über Elektrochemie von OSTWALD, VAN'T HOFF, KOHLRAUSCH, ARRHENIUS und Mitarbeitern dieser Schulen.

1. Elektrizität

WILLIAM GILBERT (1544–1603), der Arzt der Königin Elisabeth I., prägt das Wort *elektrisch* im Jahre 1600 nach dem griechischen Wort für Bernstein, *ἤλεκτρον*. Er schrieb diese Eigenschaft solchen Körpern zu, die beim Reiben mit Fell die Eigenschaft annahmen, kleine Papierfetzchen oder Pflanzenmark anzuziehen. GILBERT wehrte sich aber gegen die Annahme einer »Fernwirkung«, und in seiner Abhandlung *De Magnete* (1600) präsentierte er eine einfallsreiche Theorie für die elektrische Anziehungskraft.

Der Bernstein atmet ein effluvium aus, das sich durch Reibung weiterverbreitet. Perlen, Carneol, Achat, Jaspis, Chalcedon, Korallen, Metalle und dergleichen zeigen sich beim Reiben inaktiv; aber ist da nichts, was von ihnen durch Wärme oder Reibung ausgesandt wird? Gewiß; aber was von den dichten Körpern ausgesandt wird, ist dick und dampfförmig (und daher nicht beweglich genug, um Anziehungen hervorzurufen). Ein Hauch also ... erreicht den Körper, der angezogen werden soll, und alsbald wird dieser Körper mit dem anziehenden elektrischen Stoff vereinigt. Da nun die Materie keine Wirkung ausüben kann, es sei denn durch direkten Kontakt, diese elektrischen Körper hingegen nichts zu

berühren scheinen, muß denn notwendigerweise irgend etwas von einem zum anderen weitergegeben werden, wodurch enge Berührung hergestellt wird, welche wiederum die Ursache für die Erregung darstellt.

Weitere Untersuchungen förderten zutage, daß Stoffe wie Glas nach dem Reiben mit Seide Kräfte ausübten, die denen des Bernsteins entgegengesetzt waren. Man unterschied daher zwei verschiedene Arten von elektrischen Wirkungen, die »glasartigen« und die »harzartigen«. Kontinuierlich arbeitende Maschinen wurden erdosen, um mit Reibungselektrizität hohe elektrostatische Potentiale zu erzeugen, die wiederum zum Aufladen von Kondensatoren in der Form Leidener Flaschen verwendet werden konnten.

Durch die Aufstellung der »one-fluid«-Theorie durch BENJAMIN FRANKLIN im Jahre 1747 vereinfachte sich die Anschauung. Hiernach wird beim Reiben zweier Körper gegeneinander die Elektrizität ungleich verteilt; der Körper mit höherer Anziehungskraft für Elektrizität gewinnt einen Überschuß hiervon, der andere muß jedoch ein Defizit hinnehmen. Die resultierende Ladungsdifferenz ist die Ursache für die beobachteten Kräfte. Auf FRANKLIN geht auch die Konvention zurück, daß die »glasartige« Elektrizität das positive, die »harzartige« jedoch das negative Vorzeichen bekommt.

Einige Zeit später wurden elektrische Wirkungen durch oder an Lebewesen beobachtet. VAN'S GRAVESANDE und ADANSON entdeckten unabhängig voneinander die intensiven Entladungen elektrischer Fische (1750). LUIGI GALVANI beobachtete 1791 die Wirkung einer elektrischen Entladung auf ein System aus Nerv und Muskel, indem er zufällig den bloßgelegten Nerv eines Froschschenkels mit einer elektrischen Maschine in Verbindung brachte. Das scharfe Zucken der Beinmuskulatur führte zur Erfindung der *galvanischen Elektrizität*; es wurde nämlich bald gefunden, daß die elektrische Maschine durch eine metallische Verbindung, am besten durch zwei verschiedene Metalle hintereinander, ersetzt werden kann, wenn man Nerv und Fußende auf diese Weise metallisch in Verbindung brachte. GALVANI, der ein Arzt war, nannte das neue Phänomen »animalische Elektrizität« und hielt diese für ein Charakteristikum lebenden Gewebes.

Der Physiker ALESSANDRO VOLTA, Professor für Naturphilosophie an der Universität Pavia, entdeckte bald, daß die galvanische Elektrizität auch aus unbelebter Materie entspringen kann. Im Jahre 1800 konstruierte er seine berühmte *Voltasche Säule*, die aus abwechselnd übereinandergeschichteten Silber- und Zinkplatten bestand; zwischen den einzelnen Platten befand sich jeweils ein Tuch, das zuvor in eine Salzlösung getaucht worden war. Mit den beiden Enden einer solchen Säule konnte er elektrische Schocks austeilen und Funken erzeugen, die zuvor nur mit elektrostatischen Vorrichtungen hervorgerufen werden konnten. Die Nachricht von der Voltaschen Säule entfachte einen Enthusiasmus und ein Erstaunen ähnlich dem, das der Uranmeiler 1945 hervorrief. Im Mai 1800 zersetzten NICHOLSON und CARLISLE Wasser durch den elektrischen Strom; hierbei erschien Sauerstoff an dem Pol, der mit der Silberplatte am einen Ende der Säule verbunden war, Wasserstoff an dem mit der Zinkplatte verbundenen Pol. Bald gelang es auch, Lösungen verschiedener Salze durch den elektrischen Strom zu

zersetzen, und schon 1806...7 konnte HUMPHRY DAVY unter Verwendung einer Voltaschen Säule Natrium und Kalium elektrolytisch aus ihren Hydroxiden abscheiden. Die Vorstellung, daß die Atome in einer Verbindung durch die Anziehungskraft ungleich geladener Teilchen zusammengehalten werden, gewann weite Anerkennung, ohne im eigentlichen bewiesen worden zu sein.

2. Die FARADAYSchen Gesetze und das elektrochemische Äquivalent

Im Jahre 1813 ging der 22jährige MICHAEL FARADAY, bis dahin ein Buchbinderlehrling, als Laboratoriumsassistent zu HUMPHRY DAVY an die Royal Institution. In den folgenden Jahren legte er mit einer Serie von Versuchen die Grundlagen der Elektrochemie und des Elektromagnetismus. Er untersuchte eingehend die Zersetzung der Lösungen von Salzen, Säuren und Basen durch den elektrischen Strom. Unter der Mithilfe von WILLIAM WHEWELL schuf FARADAY die Nomenklatur, die bis zum heutigen Tage in der Elektrochemie verwendet wird: *Elektrode, Elektrolyse, Elektrolyt, Ion, Anion, Kation*. Die Elektrode, auf die sich die Kationen in einer elektrolytischen Zelle zubewegen, nennen wir die Kathode. Analog nennen wir die Elektrode, auf die sich die Anionen zubewegen, die Anode. FARADAY studierte anschließend quantitativ die Beziehung zwischen dem Ausmaß der Elektrolyse, also der durch den elektrischen Strom hervorgerufenen chemischen Wirkung, und der Elektrizitätsmenge, die durch die Lösung hindurchgegangen war. Die Einheit der Elektrizitätsmenge Q nennen wir heute das Coulomb (C) oder die Amperesekunde (As). Seine Ergebnisse faßte Faraday folgendermaßen zusammen:

Die chemische Wirkung eines Stromes von Elektrizität steht in direktem Verhältnis zu der absoluten Elektrizitätsmenge, die [durch das System] hindurchgeht... Die Stoffe, in welche sich diese [Elektrolyte] unter dem Einfluß des elektrischen Stromes zerlegen lassen, bilden eine überaus wichtige allgemeine Klasse. Sie verbinden sich gegenseitig, sind direkt verknüpft mit den grundlegenden Teilen der Lehre von der chemischen Affinität und stehen gegenseitig in bestimmten Mengenverhältnissen, die sich bei einer Elektrolyse stets zeigen. Ich habe vorgeschlagen, die Verhältniszahlen, in welchen diese Stoffe gebildet werden, elektrochemische Äquivalente zu nennen. So sind Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Jod, Blei und Zinn Ionen; die ersteren drei sind Anionen, die zwei Metalle sind Kationen; die Zahlen 1, 8, 36, 125, 104 und 58 sind angenähert ihre elektrochemischen Äquivalente.

Elektrochemische Äquivalente stimmen mit den gewöhnlichen chemischen Äquivalenten überein, ja, sie sind dieselben. Ich denke, daß ich mich nicht selbst täuschen kann, wenn ich die Lehre von der definierten elektrochemischen Wirkung für äußerst wichtig halte. Sie berührt durch ihre Tatsachen noch direkter und unmittelbarer, als dies irgendwelche früheren Tatsachen getan haben, die

wundervolle Idee, daß die gewöhnliche chemische Affinität eine bloße Konsequenz der elektrischen Anziehungen zwischen verschiedenen Arten von Materie darstellt.

Wir wissen heute, daß Ionen in Lösungen mehr als eine Elementarladung mit sich tragen können und daß die elektrochemische Äquivalentmasse gleich dem Verhältnis aus der Molmasse der jeweiligen Ionenart und dem Betrag der Ionenladung $|z|$ ist. Der mit einem Äquivalent jeder elektrochemischen Reaktion verknüpfte konstante Betrag an Elektrizität ist 96485 Coulomb; man nennt diese Elektrizitätsmenge ein Faraday (F). Die FARADAYSchen Gesetze der Elektrolyse können in der folgenden Gleichung zusammengefaßt werden:

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{|z|F} = \frac{Q}{|z|F} \quad [10.1]$$

Hierin bedeutet m die an einer Elektrode abgeschiedene Masse eines Stoffes (z. B. Element) mit der Molmasse M , wenn während einer Zeit t ein Strom von einer Stärke I durch die Zelle floß.

Die Tatsache, daß ein einfacher ganzzahliger Zusammenhang besteht zwischen den elektrisch geladenen Atomen in einer Lösung und der Elektrizitätsmenge, die man zu ihrer Abscheidung braucht, legt die Vermutung nahe, daß auch die Elektrizität aus kleinsten, nicht weiter teilbaren Einheiten besteht, also aus »Elektrizitätsatomen«. Im Jahre 1874 schrieb G. JOHNSTON STONEY in einem Brief an die British Association:

Die Natur bietet uns eine einzelne, definierte Elektrizitätsmenge, die unabhängig ist von den besonderen Stoffen, auf die sie wirkt. Um dies klarzumachen, werde ich das FARADAYSche Gesetz folgendermaßen ausdrücken... Für jede chemische Bindung, die in einem Elektrolyten gelöst wird, durchquert den Elektrolyten eine bestimmte Elektrizitätsmenge, die in allen Fällen dieselbe ist.

Im Jahre 1891 schlug STONEY vor, dieser natürlichen Einheit der Elektrizität den Namen *Elektron* zu geben*.

Ein Mol an Elektronen würde also gleich der Elektrizitätsmenge von einem F sein:

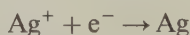
$$F = Le \text{ (C mol}^{-1}\text{)} \quad [10.2]$$

* Später wurde ein Elementarteilchen mit der Ladung $-e$ gefunden; dieses Teilchen erhielt dann den Namen *Elektron*. Die Ladungseinheit e wurde als die Ladung des Protons gewählt; sie beträgt $1,6021 \cdot 10^{-19}$ C.

3. Coulometer

Wenn wir das Ausmaß einer elektrochemischen Reaktion sorgfältig messen, können wir hieraus auch die Elektrizitätsmenge berechnen, die durch den Elektrolyten geflossen ist. Eine solche Versuchsvorrichtung zur Messung von Elektrizitätsmengen nennen wir ein *Coulometer*.

Sehr genaue Ergebnisse liefert das Silbercoulometer, das aus Platinkathode, Silberanode und einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat besteht. Das Silber schlägt sich auf der Kathode nieder; um das Abfallen kleiner Silberkriställchen zu vermeiden, ist die Kathode mit einem Beutel umgeben. Die Massenzunahme an der Kathode ist ein Maß für die durch den Stromkreis geflossene Elektrizitätsmenge. Für die Kathodenreaktion gilt:



Durch eine Elektrizitätsmenge von 1 F wird ein Mol Silber (0,10787 kg) abgeschieden. Eine Elektrizitätsmenge von 1 C ist also äquivalent

$$\frac{0,10787}{96485} \text{ kg Ag} = 1,118 \cdot 10^{-6} \text{ kg Silber}$$

4. Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit

Eines der frühesten theoretischen Probleme der Elektrochemie war die Frage nach dem Mechanismus der Stromleitung durch Elektrolyte. Metallische Leiter gehorchen dem OHMSchen Gesetz:

$$I = \frac{\Delta\Phi}{R} \quad [10.3]$$

Hierin sind I die Stromstärke (Ampere), $\Delta\Phi$ die Differenz des elektrischen Potentials zwischen den Meßstellen (Volt) und R der elektrische Widerstand (Ohm). Der Widerstand hängt in folgender Weise von den Dimensionen des elektrischen Leiters ab:

$$R = \frac{\varrho l}{\mathcal{A}} \quad [10.4]$$

Hierin sind l die Länge und \mathcal{A} der Querschnitt des Leiters; ϱ ist der spezifische Widerstand des Leiters ($\Omega \text{ m}$). Den Reziprokwert des Widerstandes nennen wir die Leitfähigkeit (Ω^{-1}); der Reziprokwert des spezifischen Widerstandes ist dann die spezifische Leitfähigkeit κ ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$).

Die ersten Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Lösungen wurden mit ziemlich starken Gleichströmen durchgeführt. Der hiermit verknüpfte elektrochemische Umsatz war so groß, daß fehlerhafte Ergebnisse erzielt wurden. Das Ohmsche Gesetz war also formal nicht erfüllt; die spezifische Leitfähigkeit schien eine Funktion der Spannung zu sein. Diese Beobachtung ist hauptsächlich auf die *Polarisation der Elektroden* der Leitfähigkeitszelle zurückzuführen, also auf ein Abweichen von den Gleichgewichtsbedingungen in dem umgebenden Elektrolyten.

Diese Schwierigkeiten lassen sich durch die Verwendung von Wechselstrom und einer Brückenschaltung (Abb. 10.1) vermeiden. Bei einem Hochfrequenzwechselstrom (1000 ··· 4000 Hz) wechselt die Stromrichtung so rasch, daß Polarisations-effekte vermieden werden. Es muß jedoch beachtet werden, daß eine Zelle in einer Wechselstrombrücke wie ein mit einem Widerstand in Serie geschalteter Kondensator wirkt; selbst wenn die beiden Widerstandszweige abgeglichen sind, bleibt also eine geringe Unbalance durch die nichtausgeglichenen Kapazitäten. Dieser Effekt kann durch die Einfügung einer variablen Kapazität (Drehkondensator) im anderen Brückenarm teilweise ausgeglichen werden; für sehr genaue Messungen muß die Apparatur jedoch noch weiter verfeinert werden.

Früher wurden für die Abstimmung einer Brücke Kopfhörer verwendet, heute bevorzugt man Kathodenstrahloszillographen. Die von der Brücke abgegriffene Spannung wird gefiltert, verstärkt und auf die vertikale Platte des Oszillographen gegeben. Gleichzeitig wird die gesamte Brückenspannung über eine geeignete Kapazität an die horizontalen Platten gelegt. Wenn die zwei Signale richtig abgestimmt sind, schließt sich die Schleife auf dem Oszillographen (Abgleichung der Kapazitäten); wenn auch die Spannungen richtig abgeglichen sind, liegt die Schleife horizontal.

Die in Abb. 10.1 gezeigte Leitfähigkeitszelle ist für Elektrolyte mit hoher Leitfähigkeit. Statt die Dimensionen einer Leitfähigkeitszelle zu messen, eicht man sie üblicherweise mit einer Lösung bekannter Leitfähigkeit, z. B. mit einer einmolaren KCl-Lösung. Die Zelle muß genau auf der Meßtemperatur gehalten werden, da die elektrolytische Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt.

Sobald zuverlässige Leitfähigkeitswerte zur Verfügung standen, wurde es offenbar, daß Lösungen von Elektrolyten – unter den angegebenen Bedingungen – dem Ohmschen Gesetz gehorchten. Der Widerstand war unabhängig von der Spannung, und schon die kleinste angelegte Potentialdifferenz genügte zur Erzeugung eines elektrischen Stromes. Jede Leitfähigkeitstheorie wird also die Tatsache berücksichtigen müssen, daß ein Elektrolyt die Fähigkeit zur Leitung des elektrischen Stromes per se besitzt, sie also nicht erst durch das angelegte Feld erhält.

Uns fällt dieses Verständnis leicht; dies gilt nicht für den Beginn des 19. Jahrhunderts. Im Jahre 1805 legte C. J. VON GROTHUSS eine geistreiche Theorie vor, wonach die Molekeln des Elektrolyten polar sind, also positive und negative Enden besitzen. Durch ein angelegtes elektrisches Feld reihen sie sich zu Ketten, wobei jeweils ein positives an ein negatives Ende anschließt. An den Enden dieser Ketten dissoziieren die Molekeln unter dem Einfluß des elektrischen Feldes; die

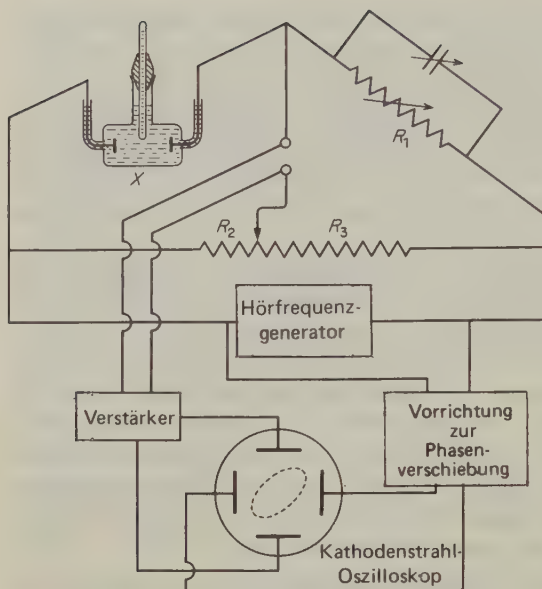


Abb. 10.1 Wheatstonesche Wechselstrombrücke für die Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten.

hierbei gebildeten freien Ionen werden an den Elektroden entladen. Anschließend findet ein Austausch der Partner entlang der Kette statt. Um die elektrische Leitfähigkeit wiederherzustellen, muß sich nach dieser Vorstellung jede Molekel unter dem Einfluß des Feldes drehen, so daß die ursprüngliche Orientierung der Kette entsteht. Die Theorie von Grotthuss beruhte zwar auf einer falschen Modellvorstellung; sie bewies ihren Wert jedoch dadurch, daß sie die Gegenwart freier Ionen in der Lösung für das Phänomen der elektrolytischen Leitfähigkeit postulierte. Wir werden später sehen, daß in einigen Fällen tatsächlich ein dem Grotthusschen ähnlicher Leitfähigkeitsmechanismus auftritt.

CLAUSIUS schlug 1857 vor, daß besonders energiereiche Zusammenstöße zwischen undissoziierten Molekeln in einem Elektrolyten ein Gleichgewicht mit einer kleinen Zahl von geladenen Teilchen aufrechterhalten. Für einige Zeit glaubte man, daß diese Teilchen für die beobachtete Leitfähigkeit verantwortlich sind.

5. Äquivalentleitfähigkeit

Zwischen 1869 und 1880 veröffentlichten F. KOHLRAUSCH und seine Mitarbeiter die Resultate sorgfältiger Untersuchungen über die elektrolytische Leitfähigkeit verschiedener Stoffe in Abhängigkeit von T , P und c . Das als Lösemittel verwendete Wasser zeigte nach 42 aufeinanderfolgenden Vakuumdestillationen bei 291 K eine spezifische Leitfähigkeit von $\kappa = 4,3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Gewöhnliches destil-

liertes Wasser, das im Gleichgewicht mit dem CO_2 der Luft steht, hat eine spez. Leitfähigkeit von etwa $70 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Um Leitfähigkeiten bei gleicher Elektrolytkonzentration vergleichen zu können, dividieren wir die spez. Leitfähigkeit durch die molare oder die Äquivalentkonzentration:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad \text{und} \quad \Lambda = \frac{\kappa n_e}{c} \quad [10.5]$$

$n_e := \nu_+ z_+ = \nu_- z_- \triangleq$ elektrochemische Wertigkeit, $\Lambda_m \triangleq$ molare und $\Lambda \triangleq$ Äquivalentleitfähigkeit.

Im SI erhält Λ die Einheit $\text{m}^2 \text{ val}^{-1} \Omega^{-1}$; die Konzentration messen wir dann in $\frac{\text{mol}}{n_e \text{ m}^3} \equiv \frac{\text{val}}{\text{m}^3}$. Die bislang bei Leitfähigkeitsbetrachtungen verwendete Konzentrationseinheit war mol cm^{-3} oder val cm^{-3} . Hiermit erhält Λ die Einheit $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$.

Abb. 10.2 zeigt die molaren Leitfähigkeiten einiger Stoffe. Aufgrund ihrer Leitfähigkeiten unterscheiden wir zwei Klassen von Elektrolyten. *Starke Elektrolyte* zeigen hohe Äquivalentleitfähigkeiten, die mit zunehmender Verdünnung der Lösung nur wenig zunehmen; zu dieser Klasse zählen die meisten Salze sowie starke Säuren wie HCl , HNO_3 und H_2SO_4 . Schwache Elektrolyte haben bei mittleren und höheren Konzentrationen wesentlich kleinere Äquivalentleitfähigkeiten; erst bei sehr hohen Verdünnungen steigen die Werte an und erreichen oder übertreffen die der starken Elektrolyte.

Den auf die Konzentration 0 extrapolierten Wert von Λ nennen wir die *Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung*, Λ_∞ . Für starke Elektrolyte läßt sich die Extrapolation wegen der bei höheren Verdünnungen linearen Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit Λ von \sqrt{c} leicht durchführen; eine entsprechende Extrapolation ist für schwache Elektrolyte praktisch unmöglich, da Λ erst bei sehr hohen Verdünnungen steil ansteigt. In diesen Bereichen werden aber die experimentellen Ergebnisse sehr unsicher.

KOHLRAUSCH war der erste, der das folgende empirische Gesetz fand (KOHLRAUSCHSches Wurzelgesetz):

$$\Lambda = \Lambda_\infty - k_c \sqrt{c} \quad [10.6]$$

Hierin ist k_c eine experimentelle Konstante. Kohlrausch machte außerdem die interessante Beobachtung, daß die Unterschiede in den Werten von Λ für Salzpaare mit einem gemeinsamen Ion nahezu konstant sind. Für eine Temperatur von 298,15 K wurden z. B. folgende Werte für Λ_∞ gefunden (in $10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$):

NaCl	128,1	NaNO ₃	123,0	NaOH	246,5
KCl	149,8	KNO ₃	145,5	KOH	271,0
	21,7		22,5		24,5

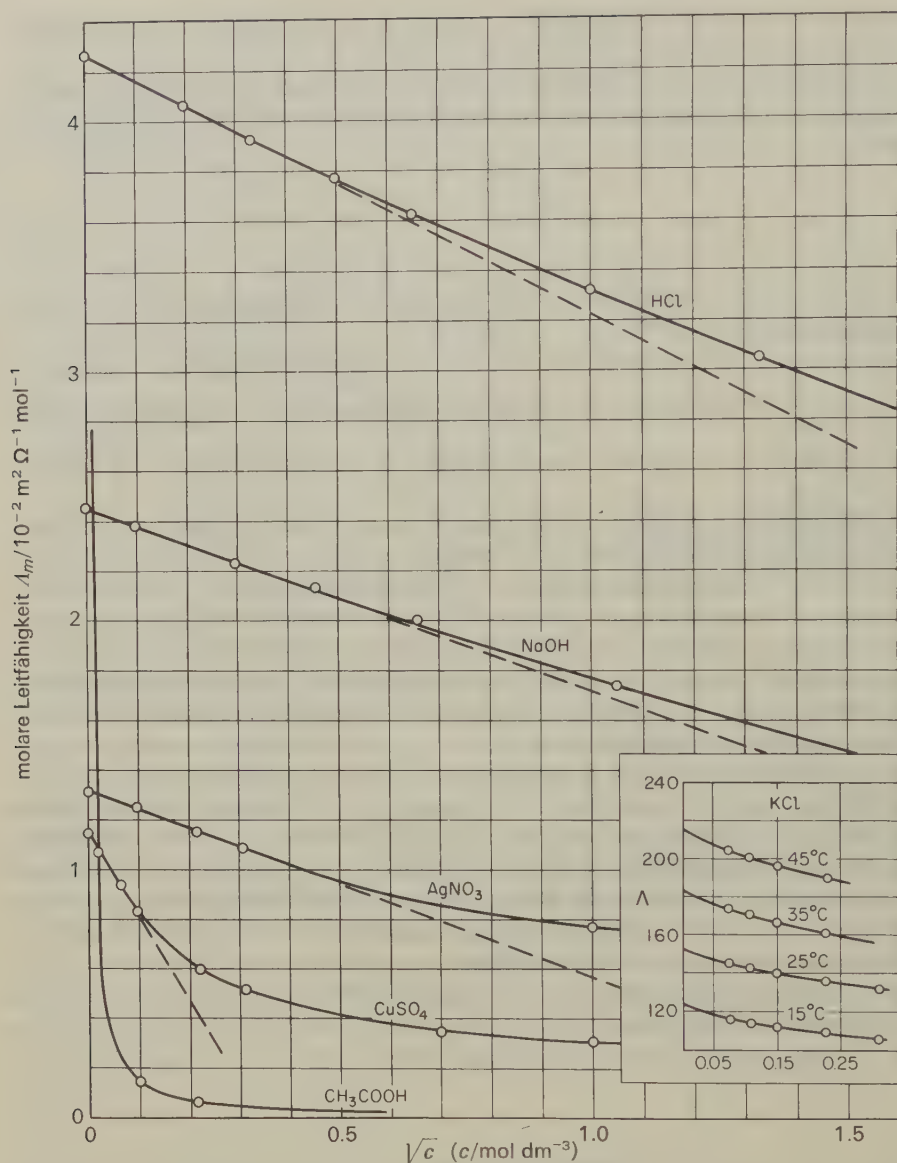


Abb. 10.2 Molare Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte in wässriger Lösung bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration ($\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - k_c \sqrt{c}$). Das Diagramm im Kasten zeigt die Temperaturabhängigkeit von Λ_m für KCl-Lösungen.

Unabhängig vom Anion ist also die Differenz zwischen den Λ_∞ -Werten von Kalium- und Natriumsalzen in erster Annäherung konstant. Dieses Verhalten läßt sich leicht erklären, wenn Λ_∞ als Summe aus zwei unabhängigen Termen aufge-

faßt wird, wobei der eine für das Anion, der andere für das Kation charakteristisch ist. Wir könnten also schreiben:

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty}^{+} + \Lambda_{\infty}^{-} \quad [10.7]$$

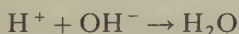
Hierin sind Λ_{∞}^{+} und Λ_{∞}^{-} die Leitfähigkeitsanteile von Kation und Anion bei unendlicher Verdünnung. Mit diesem *Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung* (Kohlrausch) können wir den Wert von Λ_{∞} für schwache Elektrolyte berechnen. Organische Säuren sind schwache, ihre Salze jedoch starke Elektrolyte. Bei 298,15 K gilt z. B.:

$$\begin{aligned} \Lambda_{\infty}(\text{HAc}) &= \Lambda_{\infty}(\text{NaAc}) + \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl}) \\ &= (91,0 + 425,0 - 128,1) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} = 3,87 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

6. Die ARRHENIUSsche Theorie der elektrolytischen Dissoziation

In den Jahren 1882 bis 1886 publizierte JULIUS THOMSEN seine Messungen zur Neutralisationswärme von Säuren und Basen. Er fand, daß die beim Neutralisieren einer starken Säure mit einer starken Base in verdünnter Lösung auftretende Wärme nahezu konstant war und etwa $57,3 \text{ kJ val}^{-1}$ betrug (298,15 K). Die Neutralisationswärmen schwacher Säuren und schwacher Basen waren jedoch wesentlich kleiner, und es schien so, als ob die »Stärke« einer Säure proportional ihrer Neutralisationswärme durch eine starke Base sei.

Diese Ergebnisse und die bis dahin verfügbaren Leitfähigkeitswerte führten SVANTE ARRHENIUS 1887 zur Aufstellung einer neuen Theorie von Elektrolytlösungen. Er nahm an, daß in der wäßrigen Lösung eines Elektrolyten ein Gleichgewicht zwischen den undissoziierten Molekeln des gelösten Stoffes und seinen Ionen bestehe. Hiernach wären starke Säuren und Basen nahezu vollständig dissoziiert; ihre Neutralisationsreaktion ließe sich also folgendermaßen formulieren:



Dies erklärte auch die konstanten Werte für die Neutralisationswärme.

Während ARRHENIUS an dieser Theorie arbeitete, wurden Messungen von VAN'T HOFF über den osmotischen Druck bekannt, welche eine Bestätigung dieser neuen Vorstellungen bedeuteten. Wir erinnern uns daran, daß VAN'T HOFF für den osmotischen Druck vieler Nichtelektrolyte in verdünnten Lösungen die folgende einfache Beziehung gefunden hatte: $\Pi = cRT$. Die osmotischen Drücke von Elektrolyten waren jedoch stets höher als die nach dieser Gleichung berechneten, und zwar häufig doppelt oder dreifach so hoch. VAN'T HOFF modifizierte seine Gleichung hierauf in folgender Weise:

$$\Pi = icRT \quad [10.8]$$

Der VAN'T HOFFsche *i*-Faktor für starke Elektrolyte war nahezu gleich der Zahl von Ionen, die sich aus einer Molekel bei ihrer Dissoziation gemäß der ARRHENIUSschen Theorie bildeten. So war für NaCl, KCl und andere 1,1-wertige Elektrolyte $i = 2$; für BaCl₂, K₂SO₄ und andere 1,2-wertige Elektrolyte $i = 3$.

Am 13. April 1887 schrieb ARRHENIUS an VAN'T HOFF:

Es ist richtig, daß CLAUSIUS angenommen hatte, daß nur eine winzige Menge eines gelösten Elektrolyten dissoziiert ist; alle anderen Physiker und Chemiker waren ihm hierin gefolgt. Der einzige Grund für diese Annahme ist jedoch, soweit ich dies beurteilen kann, eine starke Aversion gegen die Annahme einer Dissoziation bei so niedriger Temperatur, wobei jedoch keinerlei wirklichen Tatsachen gegen diese Annahme vorgebracht werden konnten... Bei extremer Verdünnung sind alle Salzmolekeln vollständig dissoziiert. Der Dissoziationsgrad kann aufgrund dieser Annahme einfach aus dem Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit der fraglichen Lösung zur Äquivalentleitfähigkeit bei höchster Verdünnung gefunden werden.

ARRHENIUS definierte den elektrolytischen Dissoziationsgrad folgendermaßen:

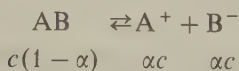
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad [10.9]$$

Auch der VAN'T HOFFsche *i*-Faktor kann mit α in Beziehung gesetzt werden. Wenn man ein Mol einer Molekelart, die in ν Ionen je Molekel dissoziieren kann, auflöst, gilt für die Gesamtzahl der Mole in der Lösung $i = 1 - \alpha + \nu\alpha$. Es ist also:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1} \quad [10.10]$$

Die für schwache Elektrolyten aus [10.9] und [10.10] berechneten Dissoziationsgrade stimmten recht überein.

OSTWALD berechnete nun Gleichgewichtskonstanten für die elektrolytische Dissoziation und stieß dabei auf sein *Verdünnungsgesetz*, das einen Zusammenhang zwischen der Äquivalentleitfähigkeit Λ und der Konzentration herstellt. Ein binärer Elektrolyt AB habe in Lösung die Konzentration c , der Dissoziationsgrad betrage α . Die verschiedenen gelösten Spezies zeigen dann die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen:



Es ist also:

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

[10.11]

Mit [10.9] erhalten wir dann:

$$K_c = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)}$$

[10.12]

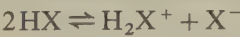
$c/\text{mol dm}^{-3}$	$\Lambda/10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$	% Dissoziation [$100\alpha = 100 (\Lambda/\Lambda_\infty)$]	$10^{-5} K/\text{mol dm}^{-3}$ [10.11]
1,011	1,443	0,372	1,405
0,2529	3,221	0,838	1,759
0,06323	6,561	1,694	1,841
0,03162	9,260	2,389	1,846
0,01581	13,03	3,360	1,846
0,003952	25,60	6,605	1,843
0,001976	35,67	9,20	1,841
0,000988	49,50	12,77	1,844
0,000494	68,22	17,60	1,853

Tab. 10.1 OSTWALDSches Verdünnungsgesetz am Beispiel der Essigsäure (298,15 K, $M = 0,0605 \text{ kg mol}^{-1}$, $\Lambda_\infty = 3,879 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Verdünnte Lösungen schwacher Elektrolyten gehorchten dieser Gleichung recht genau. Ein Beispiel hierfür zeigt Tab. 10.1. Abweichungen machen sich erst bei Konzentrationen $>0,1$ -molar bemerkbar. Durch ihren Erfolg bei der Deutung verschiedener Phänomene gewann die ARRHENIUSSche Theorie allmählich weite Zustimmung, obwohl den Chemikern jener Zeiten die Vorstellung schwerfiel, daß eine stabile Molekel beim Auflösen in Wasser spontan in Ionen dissoziiere. Diese Kritik war in der Tat gerechtfertigt, und es wurde bald offenbar, daß das Lösemittel bei der Bildung gelöster Ionen mehr als eine passive Rolle spielen müsse.

7. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers

Protonsäuren zeigen in reinem Zustand eine meist schwache Dissoziation nach dem folgenden Schema:



Dies gilt auch für die amphotere Verbindung H_2O :



Das Hydroxoniumion H_3O^+ kann mit weiteren Wassermolekeln Hydratkomplexe bilden (z. B. H_9O_4^+ , s. S. 531). Durch Anwendung des MWG und Einführung der Aktivitäten erhalten wir für den allgemeinen Fall der Dissoziation einer schwachen Protonsäure in Wasser:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{X}^-}}{\gamma_{\text{HX}}} \quad [10.13]$$

Hierin sind γ_i die Aktivitätskoeffizienten (mit $a = \gamma c$).

Mit dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz [10.11] erhalten wir

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{X}^-}}{\gamma_{\text{HX}}} \quad [10.14]$$

Für die Dissoziationskonstante des Wassers gilt:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} := \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Da bei reinen kondensierten Phasen die Aktivität definitionsgemäß gleich 1 ist, gilt $a_{\text{H}_2\text{O}} := 1$; damit wird

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_a a_{\text{H}_2\text{O}} := K_w \quad [10.15]$$

Da in reinem Wasser die Ionenkonzentration sehr klein ist, können wir $\gamma_i = 1$ setzen. Damit wird

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \alpha^2 c_w^2 \quad (c_w = \text{Mole H}_2\text{O dm}^{-3}) \quad [10.16]$$

Der Wert für K_w läßt sich aus der Leitfähigkeit von hochgereinigtem Wasser berechnen.

Es war $\Lambda = \kappa/c'$. Hierin ist c' die Zahl der Mole H_2O in 1 cm^3 ; bei 298 K sind dies $0,0553 \text{ mol cm}^{-3}$. Für κ mißt man $5,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (298 K). Es ist also

$$\Lambda = \frac{5,5 \cdot 10^{-8}}{0,0553} \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 0,995 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Die (hypothetische) Grenzleitfähigkeit völlig dissoziierten Wassers (»bei unendlicher Verdünnung«) erhalten wir aufgrund des Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung und mit den unter Anwendung des KOHLRAUSCHSchen Wurzelgesetzes erhaltenen Einzelleitfähigkeiten zu

$$\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\infty = \Lambda_{\text{H}^+}^\infty + \Lambda_{\text{OH}^-}^\infty = (349,8 + 198,0) \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 547,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Damit wird

$$\alpha = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{0,995 \cdot 10^{-6}}{547,8} = 1,816 \cdot 10^{-9} \quad \text{und}$$

$$K_w = \alpha^2 c_w^2 = 3,294 \cdot 10^{-18} \cdot 3,06 \cdot 10^3 (\text{mol dm}^{-3})^2 = 1,009 \cdot 10^{-14} (\text{mol dm}^{-3})^2$$

Für die Ionenkonzentrationen in reinem Wasser gilt dann

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} (298 \text{ K})$$

Die elektrolytische Dissoziation des Wassers nimmt mit steigender Temperatur rasch zu. Bei 373 K beträgt das Ionenprodukt $K_w = 7,4 \cdot 10^{-13} (\text{mol dm}^{-3})^2$ entsprechend einem p_K -Wert von 12,13 oder einem p_H -Wert von rund 6.

Der p_H -Wert wäßriger Lösungen ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität:

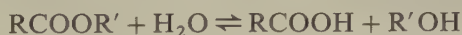
$$p_H\text{-Wert} := -\log a_{\text{H}^+} \quad [10.17]$$

Analog wurde ein p_K -Wert definiert als der negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten:

$$p_K\text{-Wert} := -\log K_a \quad [10.18]$$

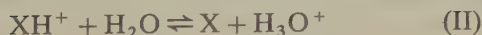
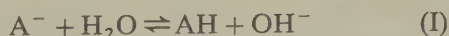
8. Hydrolyse von Salzen, Pufferlösungen

Das hier beschriebene Phänomen läßt sich wie die Esterhydrolyse formulieren:



Im Gegensatz zum Ester ist das Salz der Carbonsäure völlig dissoziiert; dasselbe gilt beim Vergleich von Alkohol und Alkalihydroxid. Immerhin erlaubt die Analogie der beiden Reaktionen denselben Terminus.

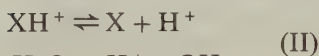
Das Phänomen der Hydrolyse beobachten wir nun bei wäßrigen Lösungen von Salzen, in denen entweder das Anion eine starke (BRÖNSTED-)Base oder das Kation eine starke Säure ist. Beidemale handelt es sich um typische konjugierte Gleichgewichte:



Beispiele: $A^- \triangleq RCOO^-$, PO_4^{3-}

$XH^+ \triangleq NH_4^+$, Alkyl- und Arylammoniumionen

Wasser verhält sich amphoter; im ersten Falle wirkt es als Brönstedsäure, im zweiten als Brönstedbase. Beim Auflösen eines Salzes vom Typ I entsteht eine alkalisch, beim Auflösen eines Salzes vom Typ II eine sauer reagierende Lösung. Wir können die beiden Hydrolysegleichgewichte als Kombination von jeweils zwei einfachen Gleichgewichten auffassen (*konjugierte Paare*):



Mit dem MWG erhalten wir für das erste Gleichgewicht:

$$\frac{a_{AH} a_{OH^-}}{a_{A^-}} = K_c \cdot a_{H_2O} := K_{hyd}$$

Wir substituieren mit $a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$ und erhalten

$$K_{hyd} = \frac{a_{AH} K_w}{a_{A^-} a_{H^+}} \quad [10.19]$$

Nun ist $(a_{AH}/a_{A^-} a_{H^+})$ der Reziprokwert der Dissoziationskonstanten der schwachen Säure AH und damit

$$K_{hyd} = \frac{K_w}{K_{AH}} \quad [10.20]$$

Eine analoge Beziehung gilt für den Fall II.

Die Hydrolysenkonstante des Salzes einer schwachen Säure (Base) ist der Dissoziationskonstanten dieser Säure (Base) umgekehrt proportional.

Zur Berechnung des p_H -Wertes solcher Lösungen stellen wir folgende Überlegungen an.

Das Salz $A^- K^+$ dissoziiert völlig in seine Ionen; es ist daher $a_{A^-} = a_{K^+} \approx a_{A^- K^+}$. Außerdem ist $a_{A^- K^+} = a_{A^-} + a_{AH}$ und $a_{HA} \approx a_{OH^-}$. Damit wird

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \approx \frac{a_{H^+} a_{A^- K^+}}{a_{OH^-}} = \frac{a_{H^+}^2 a_{A^- K^+}}{K_w} \quad \text{und}$$

$$a_{H^+} \approx \sqrt{\frac{K_{HA} K_w}{a_{A^- K^+}}}$$

Essigsäure hat eine Dissoziationskonstante von $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (298 K); für eine 0,1-molare Lösung von Na-Acetat gilt daher

$$a_{\text{H}^+} = \left(\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}{0,1} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ mol dm}^{-3} = 1,34 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Hieraus errechnet sich ein p_{H} -Wert von 8,87.

Eine wichtige Anwendung des Effekts der Hydrolyse sind die *Pufferlösungen*; diese enthalten höhere Konzentrationen an Brönsted-Säure und -Base, $\text{HA} + \text{A}^-$ oder $\text{XH}^+ + \text{X}$. Beispiele sind Essigsäure + Na-Acetat, Citronensäure + Na-Citrat, Ammoniumchlorid + Ammoniak. Es ist

$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \approx \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Salz}}}{a_{\text{Säure}}} \quad \text{und}$$

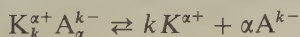
$$a_{\text{H}^+} \approx K_{\text{HA}} \frac{a_{\text{Säure}}}{a_{\text{Salz}}}$$

Hiernach ist die Wasserstoffionenkonzentration in einer Pufferlösung proportional der Dissoziationskonstanten der Säure (Base) und dem Verhältnis von Säure (Base) und Salz; sie ist (näherungsweise) unabhängig von der absoluten Konzentration an Säure + Salz (Base + Salz).

Durch Pufferung lassen sich p_{H} -Werte zwischen etwa 2 und 12 einstellen und konstanthalten; zugesetzte Säure oder Base wird von der Brönsted-Base oder -Säure im Gemisch abgefangen. Für stärker saure oder alkalische Lösungen braucht man keine Puffergemische, da hier ein begrenzter Zusatz an Säure oder Base keine nennenswerte Änderung des p_{H} -Wertes zur Folge hat.

9. Löslichkeitskonstante und Löslichkeitsprodukt

Ein fester Elektrolyt $\text{K}_k^{\alpha+} \text{A}_\alpha^{k-}$ zerfalle in Lösung gänzlich in seine Ionen:



Die Gleichgewichtsbedingung für eine gesättigte Lösung, die mit dem festen Elektrolyten S in Wechselwirkung steht, lautet:

$$\mu_{\text{S}} = k \mu_{\text{K}} + \alpha \mu_{\text{A}} \quad [10.21]$$

(Die Ionenladungen spielen bei dieser Betrachtung keine Rolle.)

Der Bodenkörper befinde sich in seinem Standardzustand: $\mu_{\text{S}} := \mu_{\text{S}}^\ominus$. Für die chemischen Potentiale der gelösten Ionen gilt:

$$\mu_K = \mu_K^\ominus + RT \ln a_K$$

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$$

Mit [10.21] erhalten wir dann:

$$\mu_S^\ominus = k \mu_K^\ominus + k RT \ln a_K + \alpha \mu_A^\ominus + \alpha RT \ln a_A$$

Mit $k \mu_K^\ominus + \alpha \mu_A^\ominus = \mu^\ominus$ wird

$$\mu_S^\ominus = \mu^\ominus + RT \ln a_K^k a_A^\alpha \quad [10.22]$$

Mit $T, P = \text{const}$ ist auch μ_S^\ominus konstant. Damit sind auch die Aktivitäten und chemischen Potentiale der Ionen in der Lösung festgelegt, und wir können schreiben:

$$L'_\pm = a_K^k a_A^\alpha = \text{const}' \quad [10.23]$$

Die Größe L'_\pm nennen wir die *Löslichkeitskonstante* des jeweiligen Elektrolyten. Es ist nützlich, »Schwerlöslichkeit« eines Stoffes so zu definieren, daß für die gelösten Teilchen (z.B. Ionen) $c = a$ ist. Für einen schwerlöslichen Elektrolyten können wir dann schreiben

$$L_\pm = c_K^k c_A^\alpha \quad [10.24]$$

Die Größe L_\pm nennen wir das *Löslichkeitsprodukt* des schwerlöslichen Elektrolyten.

(Eine einfachere, wenngleich nicht strenge »Ableitung« der Beziehung für das Löslichkeitsprodukt läßt sich mit dem *MWG* durchführen, wenn man das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und gelösten Teilchen als Gleichgewicht im Sinne des *MWG* definiert und bei $T, P = \text{const}$ die Aktivität des Bodenkörpers gleich eins setzt.)

10. Die Solvatisierung von Ionen

Das Gitter von Salzen wird aus Ionen aufgebaut, und die Frage nach der elektrolytischen Dissoziation beim Auflösen der Salze ist gegenstandslos: Beim Lösevorgang werden die Ionen (unter Solvation) nur noch räumlich voneinander getrennt. Bei diesem Vorgang spielt die Dielektrizitätskonstante des Lösemittels eine große Rolle. Wasser hat eine hohe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 78,5$ bei 298,15 K); es ist besonders leicht in der Lage, Ionengitter aufzulösen. Um eine quantitative Vorstellung hiervon zu bekommen, wollen wir die für die Trennung des Ionenpaares Na^+ und Cl^- aus einem Abstand von 0,2 nm bis zum Abstand

∞ notwendige Energie berechnen, und zwar einmal ohne, das andere Mal mit Wasser als Dielektrikum.

Vakuum	Wasser
$\Delta E = \int_{0,2}^{\infty} F \cdot dr = \int_{0,2}^{\infty} \frac{e_1 e_2}{4 \pi \varepsilon_0 r^2} \cdot dr$ $= \frac{(1,60 \cdot 10^{-19})^2}{4 \pi (8,854 \cdot 10^{-12}) (2 \cdot 10^{-10})} \text{ J}$ $= 1,15 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ $= 7,18 \text{ eV}$	$\Delta E = \int_{0,2}^{\infty} \frac{e_1 e_2 dr}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon r^2} = \frac{\Delta E(\text{Vakuum})}{\varepsilon}$ $= \frac{1,15 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{78,5}$ $= 1,46 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ $= 0,0914 \text{ eV}$

Ein ähnliches Argument wurde von BORN bei der Abschätzung der freien Lösungsenergie eines Ions vom Radius *a* verwendet. Wenn das Ion aus einem Medium der Dielektrizitätskonstante ε_1 in ein solches der Dielektrizitätskonstante ε_2 befördert wird, dann gilt für die Änderung der freien elektrischen Energie (ε_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums, *z* = Ladungszahl des Ions):

$$\Delta G_e = \frac{-z^2 e^2}{8 \pi \varepsilon_0 a} \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right)$$

[10.25]

Für ein Ion im Vakuum ist $\varepsilon_1 = 1$; wenn wir als ε_2 die Dielektrizitätskonstante des gewählten Lösemittels einsetzen, erhalten wir aus [10.12] die freie Solvationsenergie des Ions. Diese Beziehung ist allerdings nicht genau, da eine am makroskopischen System gemessene Dielektrizitätskonstante in unmittelbarer Nachbarschaft eines Ions nicht mehr gilt. LATIMER et al. führten zur Korrektur der Feldverzerrung in der Nähe von Ionen einen *effektiven Ionenradius* ein, der größer als der Radius der Ionen im Kristall ist. Jedes Ion umgibt sich also gewissermaßen mit einer Lösemittelhülle, die durch die abweichende Dielektrizitätskonstante ε_2 gekennzeichnet ist. Bei 1,1-wertigen Salzen fügten sie dem Wert von *a* (Ionenradius im Kristall) für das Kation einen empirischen Betrag von 0,085 nm und für das Anion einen solchen von 0,010 nm hinzu. Tab. 10.2 zeigt die auf diese Weise berechneten freien Hydratationsenergien ΔG_e für eine Anzahl von Ionen.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
BORNSche Gleichung	−1004	−699	−515	−460	−418	−515	−377	−347	−310
LATIMER-Gleichung	− 481	−377	−305	−280	−255	−477	−351	−326	−293
Mittlere Hydratationszahl	4	3	2	1	—	3	2	—	0,7

Tab. 10.2 Berechnete freie Hydratationsenergien von Ionen (kJ mol^{−1} bei 293 K).

Die Hydratationszahl N_{aq} eines Ions ist definiert als die Zahl der Wassermolekeln, die durch die Assoziation mit dem Ion ihre Translationsfreiheitsgrade verloren haben. Bei gleicher Ladungszahl binden kleinere Ionen mehr Wasser als größere; Kationen binden mehr Wasser als Anionen, da eine positive Ladung die negative Elektronenwolke einer Lösemittelmolekel leichter polarisieren kann.

Der Ionenradius des Na^+ in Kristallen beträgt etwa 0,095 nm, der von K^+ etwa 0,133 nm. In wäßriger Lösung kehrt sich das Verhältnis um: Die effektiven Radien der hydratisierten Ionen sind 0,24 nm für Na^+ und 0,17 nm für K^+ . Eine direkte Konsequenz hiervon ist, daß die Membranen lebender Zellen K^+ -Ionen sehr viel leichter durchlassen als Na^+ -Ionen. Die Konzentration an K^+ -Ionen ist im Innern einer Zelle höher als in ihrer Umgebung; das Umgekehrte gilt für die Konzentration an Na^+ -Ionen. Solche Konzentrationsgradienten für Ionen sind verknüpft mit Unterschieden im elektrischen Potential an den Zellmembranen. Viele wichtige physiologische Mechanismen beruhen auf der Hydratation von Ionen und auf den hieraus resultierenden Unterschieden in den Ionenbeweglichkeiten.

11. Überführungszahlen und Beweglichkeiten

Den durch eine bestimmte Ionenart durch eine Elektrolytlösung hindurch transportierten Bruchteil der gesamten geflossenen Elektrizitätsmenge nennt man die *Überführungszahl* dieser Ionenart. Nach dem Gesetz für die unabhängige Ionenwanderung [10.7] gilt für die Überführungszahlen t_{∞}^+ und t_{∞}^- von Kation und Anion bei unendlicher Verdünnung:

$$t_{\infty}^+ = \frac{A_{\infty}^+}{A_{\infty}} \quad \text{und} \quad t_{\infty}^- = \frac{A_{\infty}^-}{A_{\infty}}; \quad t_{\infty}^+ + t_{\infty}^- = 1 \quad [10.26]$$

Die *Beweglichkeit* u eines Ions ist definiert als dessen Geschwindigkeit (m s^{-1}) in Feldrichtung bei einer Feldstärke von 1 V m^{-1} . Die internationale Einheit der Ionenbeweglichkeit ist daher $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Für die spezifische Leitfähigkeit κ gilt die Beziehung $i = \kappa E$; hierin sind i die Stromdichte (A m^{-2}) und E die elektrische Feldstärke. Hieraus folgt für die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung, die nur Ionen mit der Ladungszahl z enthält:

$$\kappa = C u |ze| \quad [10.27]$$

Hierin bedeuten C die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit und $|ze|$ die Ladung eines einzelnen Ions. Wenn die Lösung verschiedene Ladungsträger enthält, summieren wir ihren Anteil am Stromtransport und erhalten

$$\kappa = \sum C_i |z_i e| u_i$$

Die elektrolytische Leitfähigkeit wird also von zwei Faktoren bestimmt: der *Zahl* der beweglichen Ladungen und der *Beweglichkeit* der Ladungsträger.

Wenn wir die durch eine Ionenart i hervorgerufene Leitfähigkeit betrachten und die Konzentration in mol m^{-3} angeben, wird mit $F := Le$ aus [10.27]:

$$\kappa_i = c_i u_i F$$

Mit $\Lambda := \frac{\kappa}{c}$ und $\kappa_i = \Lambda_i c_i$ wird

$$\Lambda_i c_i = c_i u_i F \quad \text{und}$$

$$\Lambda_i = u_i F = t_i \Lambda \quad [10.28]$$

(Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung).

Diese Beziehung gilt für jede Ionenart in einer Lösung. Aus der Überföhrungszahl t_i einer Ionenart und der Äquivalentleitfähigkeit Λ der Lösung können wir die Beweglichkeit dieser Ionenart berechnen.

12. Messung der Überföhrungszahlen nach HITTORF

Die HITTORFSche Methode zur Messung von Überföhrungszahlen beruht auf den durch den Stromfluß hervorgerufenen Konzentrationsänderungen des Elektrolyten in der Umgebung der Elektroden. Abb. 10.3 zeigt das Prinzip dieser Methode am Beispiel einer dreifach unterteilten elektrolytischen Zelle. Das oberste Schema (a) zeigt die Situation zu Beginn des Versuches; jedes positive oder negative Zeichen deutet ein Äquivalent der zugehörigen Ionenart an.

Wir wollen nun annehmen, daß die Beweglichkeit der Kationen dreimal so groß ist wie die der Anionen; es ist also $u_+ = 3u_-$. Nach Anlegen einer Gleichspan-

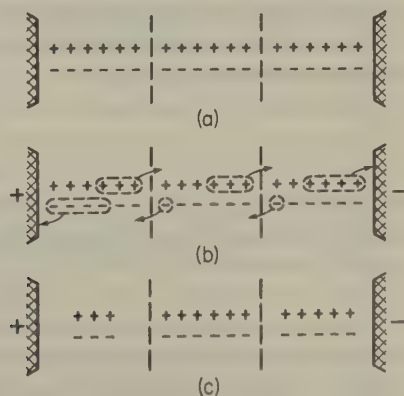


Abb. 10.3 Schematische Darstellung des Hittorfschen Experiments (Überföhrungszahlen).

nung soll eine Elektrizitätsmenge von $4F$ durch die Zelle fließen. Es werden also an der Anode vier Äquivalente negativer und an der Kathode vier Äquivalente positiver Ionen entladen. Durch jede gedachte Fläche zwischen den Elektroden, müssen also $4F$ fließen. Da die positiven Ionen dreimal schneller als die negativen wandern, werden durch die positiven Ionen $3F$ von links nach rechts und durch die negativen Ionen $1F$ von rechts nach links durch unsere gedachte Grenzfläche transportiert. (Hierbei findet natürlich keine Ladungstrennung statt; jedes Ion schleppt gewissermaßen sein Gegenion mit, und der Nettoeffekt ist eine Konzentrationsverschiebung.) Dieser Transportvorgang ist im Schema b unserer Abbildung dargestellt; den Zustand am Ende des Transports zeigt c. Für den Abfluß an Äquivalenten des Elektrolyten aus dem Anodenraum gilt $\Delta n_A = 6 - 3 = 3$; für den Kathodenraum gilt $\Delta n_K = 6 - 5 = 1$. Das Verhältnis dieser Konzentrationsverschiebungen ist notwendigerweise gleich dem Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten:

$$\Delta n_A / \Delta n_K = u_+ / u_- = 3$$

Die durch die Zelle geflossene Elektrizitätsmenge Q wollen wir nun durch ein in Serie geschaltetes Coulometer messen. Sowohl an der Kathode als auch an der Anode wurden Q/F Äquivalente Ionen entladen. Aus dem Kathodenraum sind also

$$\Delta n_K = \frac{Q}{F} - t_+ \frac{Q}{F} = \frac{Q}{F} (1 - t_+) = \frac{Q t_-}{F}$$

Äquivalente des Elektrolyten verschwunden. Für die Überführungszahlen von Anion und Kation gilt daher:

$$t_- = \frac{\Delta n_K}{Q/F} \quad \text{und} \quad t_+ = \frac{\Delta n_A}{Q/F} \quad [10.29]$$

Hierin bedeutet Δn_A die Zahl der aus dem Anodenraum verschwundenen Äquivalente. Da $t_+ + t_- = 1$ ist, können wir beide Überführungszahlen aus einer einzelnen Konzentrationsmessung entweder im Anoden- oder im Kathodenraum bestimmen. Genauere Ergebnisse erhält man allerdings, wenn man jeweils beide Elektrodenräume analysiert.

13. Die Bestimmung von Überführungszahlen aus der Verschiebung von Grenzflächen

Diese Methode beruht auf einer Arbeit von OLIVER LODGE (1886), der einen Indikator zur Verfolgung der Ionenwanderung in einem leitenden Gel verwendete. Abb. 10.4 zeigt eine modernere Apparatur zur Untersuchung der Wanderung der

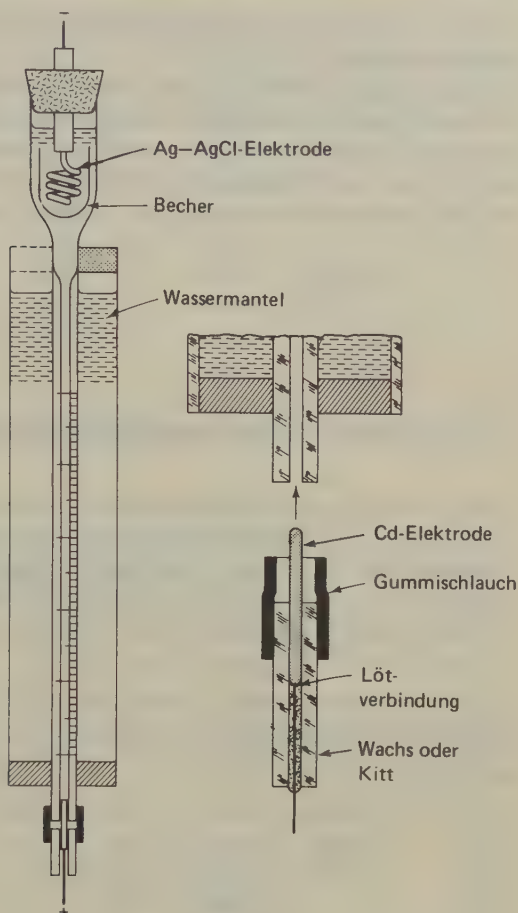


Abb. 10.4 Überföhrungszelle mit beweglicher Grenzschicht.

Grenzflöche zwischen zwei flüssigen Lösungen. Die zu untersuchende Lösung mit dem Elektrolyten KA wird vorsichtig über eine Salzlösung $K'A$ geschichtet, die sich schon in der Apparatur befindet. Beiden Elektrolyten gemeinsam ist das Anion A ; die Beweglichkeit des (unteren) Kations K' ist jedoch wesentlich kleiner als die von K . Ein praktisches Beispiel wäre eine Lösung von KCl über einer solchen von $CdCl_2$; die Beweglichkeit von Cd^{2+} -Ionen ist wesentlich kleiner als die von K^+ -Ionen. Wenn man nun einen Strom durch die Zelle schickt, wandern A -Ionen zur Anode und K - sowie K' -Ionen zur Kathode. Zwischen den beiden Lösungen bleibt eine scharfe Grenzflöche erhalten, da die langsamer wandernden K' -Ionen die schnelleren K -Ionen niemals überholen. Ebenso wenig können die K' -Ionen weit zurückfallen. Die Lösung hinter der Grenzflöche würde sonst immer verdünnter, und wegen ihres höheren elektrischen Widerstandes und des steileren Potentialabfalls innerhalb der verdünnteren Lösung würde sich die Geschwindigkeit der Ionen erhöhen. Die Grenzflöche zwischen den beiden Lösungen

läßt sich wegen der verschiedenen Brechungsindizes auch bei farblosen Lösungen gut beobachten.

Beim Durchgang einer Ladung Q soll sich die Trennschicht um eine Strecke x bewegt haben. Die Zahl der transportierten Äquivalente ist Q/F ; der Bruchteil $t_+ Q/F$ wurde durch die positiven Ionen befördert. Das beim Durchgang von Q von der Grenzfläche durchwanderte Volumen beträgt $t_+ Q/F cz_+$. Wenn \mathcal{A} der Querschnitt der Röhre ist, dann ist $x\mathcal{A} = t_+ Q/F cz_+$ oder

$$t_+ = \frac{Fx\mathcal{A}cz_+}{Q} \quad [10.30]$$

14. Ergebnisse von Überführungsversuchen

Tab. 10.3 zeigt die Überführungszahlen für eine Anzahl von Kationen. Mit diesen und mit den Äquivalentleitfähigkeiten der Elektrolyten lassen sich unter Verwendung von [10.28] die Einzelleitfähigkeiten von Anionen und Kationen berechnen (Tab. 10.4). Aus diesen erhält man additiv die Äquivalentleitfähigkeiten Λ_∞ für beliebige Elektrolyten. Für $\Lambda_\infty(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2)$ würde z. B. gelten: $(63,64 + 76,34)\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{val}^{-1} = 139,98\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{val}^{-1}$.

Normalität der Lösung	AgNO ₃	BaCl ₂	LiCl	NaCl	KCl	KNO ₃	LaCl ₃	HCl
0,01	0,4648	0,440	0,3289	0,3918	0,4902	0,5084	0,4625	0,8251
0,05	0,4664	0,4317	0,3211	0,3876	0,4899	0,5093	0,4482	0,8292
0,10	0,4682	0,4253	0,3168	0,3854	0,4898	0,5103	0,4375	0,8314
0,50	—	0,3986	0,300	—	0,4888	—	0,3958	—
1,0	—	0,3792	0,287	—	0,4882	—	—	—

L. G. LONGSWORTH, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 1185; 60 (1938) 3070.

Tab. 10.3 Überführungszahlen von Kationen in wäßriger Lösung bei 298,15 K.

Ionen in Lösung sind solvatisiert; die beobachteten Überführungszahlen sind daher nicht die der »nackten«, sondern die der solvatisierten Ionen. Ionenbeweglichkeiten lassen sich aus Äquivalentleitfähigkeiten mit Hilfe von [10.28] berechnen; einige solcher Werte zeigt Tab. 10.5. Den Einfluß der Hydratisierung sehen wir an den Werten für Li^+ , Na^+ und K^+ . Obwohl das unsolvatisierte Li^+ -Ion das kleinste Alkalimetallion ist, zeigt es doch die niedrigste Beweglichkeit, also den höchsten Widerstand gegen einen Transport durch die Lösung unter dem Einfluß des Feldes. Dieses Phänomen ist mindestens zum Teil auf die durch das starke elektrische Feld des kleinen Ions gebundene Wasserhülle zurückzuführen (Hydratationszahl 4, s. S. 523).

Kation	$\frac{\Lambda_{\infty}^{+}}{10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}}$	Anion	$\frac{\Lambda_{\infty}^{-}}{10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}}$
H ⁺	349,82	OH ⁻	198,0
Li ⁺	38,69	Cl ⁻	76,34
Na ⁺	50,11	Br ⁻	78,4
K ⁺	73,52	I ⁻	76,8
NH ₄ ⁺	73,4	NO ₃ ⁻	71,44
Ag ⁺	61,92	CH ₃ COO ⁻	40,9
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	59,50	ClO ₄ ⁻	68,0
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	63,64	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	79,8
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$	59,46		
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	53,06		
$\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$	69,6		

Tab. 10.4 Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (298,15 K).

15. Beweglichkeiten des solvatisierten Protons und des Hydroxidions

Tab. 10.5 zeigt, daß die Beweglichkeiten der meisten Ionen bei etwa $6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ liegen. Ausnahmen bilden Wasserstoff- und Hydroxidionen mit abnorm hohen Beweglichkeiten von $36,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ und $20,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

Kationen	Beweglichkeit	Anionen	Beweglichkeit
H ⁺	$36,30 \cdot 10^{-8}$	OH ⁻	$20,52 \cdot 10^{-8}$
K ⁺	$7,62 \cdot 10^{-8}$	SO ₄ ²⁻	$8,27 \cdot 10^{-8}$
Ba ²⁺	$6,59 \cdot 10^{-8}$	Cl ⁻	$7,91 \cdot 10^{-8}$
Na ⁺	$5,19 \cdot 10^{-8}$	NO ₃ ⁻	$7,40 \cdot 10^{-8}$
Li ⁺	$4,01 \cdot 10^{-8}$	HCO ₃ ⁻	$4,61 \cdot 10^{-8}$

Tab. 10.5 Beweglichkeit von Ionen in wäßriger Lösung bei 298,15 K ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$).

Voraussetzung für die Dissoziation eines Protonendonators in Protonen und Anionen ist eine starke Solvatation der ersteren, meist über Wasserstoffbrücken. Die hohe Beweglichkeit des solvatisierten Protons läßt sich daher praktisch nur in Lösemitteln wie Wasser und Alkoholen beobachten. Es wird angenommen, daß in Wasser ein Leitfähigkeitsmechanismus ähnlich dem von GROTTIUS formulierten auftritt; dieser Prozeß wäre vermutlich überlagert von einem normalen Transportvorgang. Wassermolekeln sind über Wasserstoffbrücken stark assoziiert. Wir können uns nun sowohl für Protonen als auch für Hydroxidionen einen Leitungs-

mechanismus vorstellen, bei dem nicht die Teilchen selbst, sondern nur die Ladungen durch das System transportiert werden. Dies geschieht durch eine kooperative Umpolarisation unter dem Einfluß eines Hydroxonium- oder Hydroxidions (Abb. 10.5).

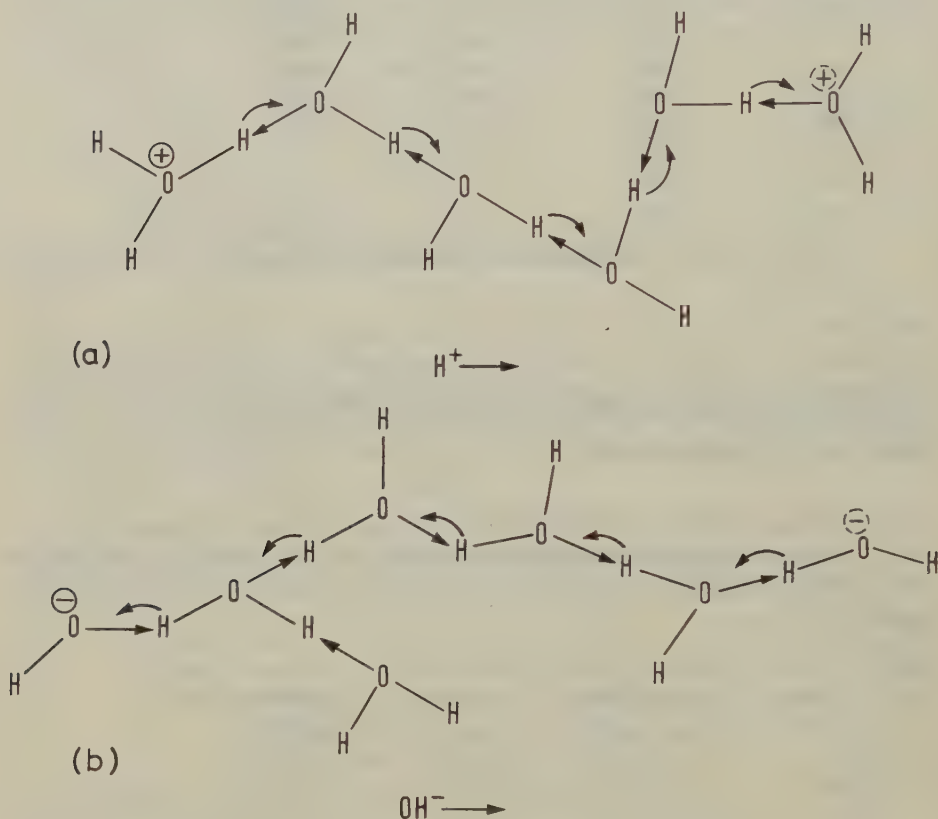
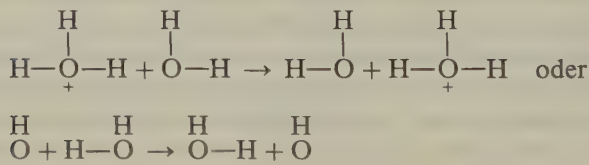
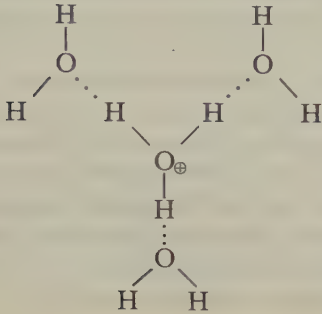


Abb. 10.5 »Wanderung« von Wasserstoff- und Hydroxidionen durch ein wässriges System nach einem Grotthuss-Mechanismus (Umpolarisation von Wasserstoffbrücken, Verschiebung der Brückenprotonen).

Die Umpolarisation einer Wasserstoffbrücke ist mit einer Verschiebung des Brückenprotons verknüpft:



Protonen spielen eine wichtige Rolle bei elektrischen Phänomenen in lebenden Organismen. Nach EIGEN hat das hydratisierte Proton in Wasser am häufigsten die Zusammensetzung H_9O_4^+ ; es besteht dann aus einem Hydroxoniumion H_3O^+ das drei Wassermolekeln durch Wasserstoffbrücken in erster Sphäre bindet:



Bei der Dissoziation eines Protondonators in H_2O bildet sich zunächst ein Hydroxoniumion. Die nachfolgende Bindung von drei Wassermolekeln an das Zentralion benötigt eine gewisse Zeit, da der Prozeß vermutlich in Stufen abläuft und die vorherige Orientierung der Wasserstoffmolekeln voraussetzt.

Auch bei der Wanderung von hydratisierten Protonen kommt es zur Auflösung alter und zur Bildung neuer Wasserstoffbrücken. Es wird daher vermutet, daß die jeweils notwendig werdende Neubildung des Komplexes H_9O_4^+ der langsamste, die Beweglichkeit von Protonen in Wasser bestimmende Schritt ist. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Beweglichkeit von Protonen in Eis etwa 50mal größer ist als die in Wasser von 273 K. Im Kristallgitter des Eises können sich die Protonen relativ leicht durch Platzwechselvorgänge bewegen, während die Sauerstoffatome ein starres Gitter bilden; mit dieser Protonenwanderung in Eis ist kein Transport von Wassermolekeln verknüpft. Die hohe Beweglichkeit der Protonen über Wasserstoffbrücken hinweg läßt vermuten, daß es sich hier in Wirklichkeit um ein quantenmechanisches Tunneln zwischen gleichen Energieniveaus unter Vermeidung der Aktivierungsberge handelt (13-21).

16. Diffusion und Ionenbeweglichkeit

Zwischen der Geschwindigkeit v eines Ions mit der Ladung Q in einem elektrischen Feld E und seiner Beweglichkeit u besteht der folgende Zusammenhang: $v = E \cdot u$. Die wirkende Kraft bei einer solchen Ionenwanderung ist der negative Gradient des *elektrischen Potentials* Φ ; es ist: $E = -\partial\Phi/\partial x$. (Ionen können auch in einem Gradienten des *chemischen Potentials* μ zwischen verschiedenen Teilen des Systems wandern; wir nennen dieses Phänomen *Diffusion*. Die auf die Ladungseinheit bezogene, auf ein einzelnes Ion wirkende elektrische Kraft ist gleich dem negativen

Gradienten des elektrischen Potentials; in analoger Weise kann man eine Diffusionskraft annehmen, die gleich dem negativen Gradienten des chemischen Potentials ist. (Diese Betrachtung ist rein formal; die Diffusion kommt unter der Wirkung der BROWNSchen Molekularbewegung zustande und nicht unter der Wirkung einer definierten, gerichteten Kraft.) Für die in einer Dimension auf ein Teilchen wirkende »Diffusionskraft« gilt:

$$F_i = - \frac{1}{L} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T$$

Da sich das chemische Potential μ_i der Spezies i auf ein Mol bezieht, müssen wir durch die Avogadrosche Konstante L dividieren, um auf die entsprechende molekulare Größe zu kommen. Wenn auf ein Ion die Einheit der Kraft wirkt, nimmt es die Geschwindigkeit u/Q an; hieraus folgt $v_i = (-u_i/LQ_i)(\partial \mu_i/\partial x)_T$. Für die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit fließende Stoffmenge gilt daher:

$$I_{ix} = - \frac{u_i}{Q_i} \frac{c_i}{L} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T$$

Hierin ist c_i die molare Konzentration der Spezies i . Für eine hinreichend verdünnte Lösung gilt:

$$\mu_i = RT \ln c_i + \mu_i^\ominus \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T = \frac{RT}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_T$$

Es ist daher:

$$I_{ix} = -kT \frac{u_i}{Q_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_T$$

Gemäß dem von FICK empirisch gefundenen 1. Diffusionsgesetz ist der Fluß I_{ix} proportional dem Konzentrationsgradienten:

$$I_{ix} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad [10.31]$$

Für den *Diffusionskoeffizienten* gilt daher:

$$D_i = \frac{kT}{Q_i} u_i \quad (\text{EINSTEINSche Beziehung}) \quad [10.32]$$

Nach [10.15] ist außerdem $u_i = A_i/F$. Wir können daher schreiben:

$$D_i = \frac{kT}{Q_i} \frac{A_i}{F} = \frac{kT}{e|z_i|F} A_i = \frac{LkT}{Le|z_i|F} A_i = \frac{RT}{|z_i|F^2} A_i$$

Diese von NERNST 1888 abgeleitete Gleichung zeigt, daß man Ionenbeweglichkeiten auch aus Diffusionsmessungen erhalten kann. [10.32] gilt jeweils nur für die Diffusion einer bestimmten Ionenart. Ein Beispiel wäre die Diffusion einer kleinen Menge an HCl in einer Lösung von KCl. Die Cl^- -Konzentration ist also im ganzen System konstant, und wir bestimmen mit unserem Experiment nur die Diffusion der H^+ -Ionen. Bei der Diffusion von Salzen aus konzentrierteren in weniger konzentrierte Bereiche eines Systems oder in analogen Fällen müssen wir einen geeigneten Mittelwert der Diffusionskoeffizienten der Ionen zur Wiedergabe des gesamten Diffusionskoeffizienten D benutzen. Nach NERNST gilt für diesen mittleren Diffusionskoeffizienten bei Elektrolyten des Typs KA:

$$D = \frac{2D_K D_A}{D_K + D_A}$$

17. Unzulänglichkeiten der *ARRHENIUS*schen Theorie bei starken Elektrolyten

Die lebhafte Kontroverse um die Theorie der elektrolytischen Dissoziation führte letztlich zu deren Anerkennung. Später stellte sich allerdings heraus, daß die *ARRHENIUS*sche Theorie in einigen Punkten nicht zufriedenstellend war. So zeigte das Verhalten starker Elektrolyte viele Anomalien. Während schwache Elektrolyte wie Essigsäure dem *OSTWALD*schen Verdünnungsgesetz ziemlich streng gehorchten, taten dies mittelstarke Elektrolyte wie Dichloressigsäure nicht. Weiterhin stimmten die aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Dissoziationsgrade α starker Elektrolyte nicht mit den aus den *VAN'T-HOFF*schen i -Faktoren bestimmten Werten überein; die aus dem Massenwirkungsgesetz bestimmten »Dissoziationskonstanten« waren durchaus nicht konstant. Weiterhin zeigten die Absorptionsspektren von Lösungen starker Elektrolyte keine Hinweise auf undissoziierte Molekeln.

Eine andere Diskrepanz bot die Neutralisationswärme starker Säuren und Basen. Obwohl die Konstanz dieser ΔH -Werte für verschiedene Säure-Basen-Paare zu den ersten Argumenten für die Ionisationstheorie gehörte, zeigte eine kritischere Untersuchung, daß diese Werte zu gut übereinstimmten, um die Theorie befriedigen zu können. Nach der *Arrhenius*schen Theorie sollten für jede bestimmte Konzentration an Säuren wie HCl, H_2SO_4 oder HNO_3 kleine Unterschiede im Dissoziationsgrad zu beobachten sein. Diese Unterschiede hätten sich auch in den Werten für die Neutralisationswärme zeigen müssen, was aber nicht beobachtet werden konnte.

Schon im Jahre 1902 lieferte *VAN LAAR* eine mögliche Erklärung für viele der Unzulänglichkeiten der einfachen Dissoziationstheorie. Er lenkte die Aufmerksamkeit auf die starken elektrostatischen Kräfte, die in Elektrolytlösungen auftreten müssen und das Verhalten der gelösten Ionen beeinflussen. Eine ins einzelne

gehende Diskussion dieses Problems wurde 1912 von S. R. MILNER gegeben; seine ausgezeichneten Ergebnisse fanden jedoch nur beschränktes Verständnis.

Im Jahre 1923 stellten P. DEBYE und E. HÜCKEL eine Theorie auf, die bis heute die Grundlage für die theoretische Behandlung starker Elektrolyte darstellt. Sie beginnt mit der Annahme, daß starke Elektrolyte in Lösung völlig dissoziiert sind. Die beobachteten Abweichungen vom Idealverhalten, insbesondere die Beobachtung zu kleiner Leitfähigkeiten und osmotischer Drücke (Dissoziationsgrade < 1), werden gänzlich den elektrischen Wechselwirkungen der gelösten Ionen zugeschrieben. Diese Abweichungen werden daher immer größer, je höher geladen die Ionen und je größer die Konzentration der Lösungen ist.

Die Theorie der elektrischen Wechselwirkung kann auch auf Gleichgewichtsprobleme und auf die wichtigen Transportprobleme in der Theorie der elektrischen Leitfähigkeit angewandt werden. Bevor wir diese Anwendungen beschreiben, müssen wir die Nomenklatur und die Konventionen kennenlernen, die für die thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen gelten.

18. Aktivitäten und Standardzustände

Zum Standardzustand für eine Komponente B, die wir als gelösten Stoff in einem binären System betrachten wollen, gelangen wir durch folgende Überlegung. Wenn der Molenbruch von X_B gegen 0 strebt ($X_B \rightarrow 0$), dann wird die Aktivität der Komponente B gleich ihrem Molenbruch ($a_B \rightarrow X_B$), und der Aktivitätskoeffizient erreicht seinen Grenzwert ($\gamma_B \rightarrow 1$). Je mehr der Wert für γ_B von 1 abweicht, um so weniger ideal verhält sich also der gelöste Stoff. Das ideale Verhalten impliziert die Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes; jede Molekel B sieht sich also nur von Lösemittelmolekeln A umgeben und merkt nichts von der Anwesenheit anderer Molekeln B. Die Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten von 1 sind also auch ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen den Molekeln oder Ionen in der Lösung.

Zur Anwendung auf Elektrolytlösungen müssen wir die früher einmal getroffene Definition des Standardzustandes in zwei Punkten ändern. Die Zusammensetzung von Elektrolytlösungen wird fast immer in Molalitäten anstelle von Molenbrüchen ausgedrückt. Außerdem müssen wir die (schon im Gitter vorhandene oder erst bei der Auflösung eintretende) Dissoziation des Elektrolyten berücksichtigen.

Wir wollen eine Molekel betrachten, die in Lösung in zwei Ionen dissoziiert: $B \rightarrow 2A$. Für die in Aktivitäten ausgedrückte Gleichgewichtskonstante gilt dann: $K_a = a_A^2/a_B$. Bei vollständiger Dissoziation in sehr verdünnter Lösung ist $a_A = m_A$. Hieraus folgt $a_B = K_a^{-1} m_A^2$. Bei vollständiger Dissoziation ist m_A doppelt so groß wie die Molalität an ursprünglich zugegebenem B: $m_A = 2m_B^0$. Es ist also $a_B = K_a^{-1} (2m_B^0)^2$.

Der meist verwendete Standardzustand (bei $1,013 \cdot 10^5$ Pa) für einen gelösten Elektrolyten ist ein hypothetischer Zustand, in dem der gelöste Stoff 1-molal vorliegt,

sich aber dennoch verhält wie ein Stoff in einer extrem verdünnten Lösung (vgl. 8-13 und 8-14). Für die Aktivität von B gilt:

$$a_B = \gamma_B m_B \quad [10.33]$$

Wir haben keine besonderen Symbole eingeführt zur Unterscheidung dieser Aktivitäten und Standardzustände von jenen, die auf Molenbrüchen zur Angabe der Zusammensetzung des Systems beruhen. Wir wissen, daß es sich hier um verschiedene Begriffe handelt; es kann jedoch keine Verwirrung eintreten, weil wir in den folgenden Abschnitten nur Molalitäten verwenden werden.

19. Ionenaktivitäten

Bei der Behandlung von Elektrolytlösungen wäre es scheinbar am bequemsten, von den Aktivitäten der verschiedenen Ionen auszugehen. Die strenge Forderung der Elektroneutralität in der Lösung verhindert jedoch eine ungleiche Ladungsverteilung oder gar die Herstellung einer Lösung nur einer Ionenart. Um z. B. die Konzentration einer Natriumchloridlösung zu erhöhen, können wir nur gleiche Mengen Na^+ - und Cl^- -Ionen zugeben. Wäre es möglich, Na^+ - oder Cl^- -Ionen alleine zuzusetzen, dann würde die Lösung eine positive oder negative Ladung annehmen. Die Eigenschaften der Ionen in solch einer geladenen Lösung würden beträchtlich von ihren Eigenschaften in der ungeladenen Lösung abweichen; ihre Messung wäre also für unsere Zwecke ohnehin uninteressant.

Trotzdem erweist es sich als bequem, die Aktivität eines Elektrolyten durch die Aktivität der Ionen auszudrücken, in die er zerfällt.

Das chemische Potential μ_2 eines gelösten, vollständig in seine Ionen zerfallenen Elektrolyten ist gleich der Summe der chemischen Potentiale dieser Ionen. Für einen Elektrolyten, der in v_+ Ionen der Ladungszahl z_+ und in v_- Ionen der Ladungszahl z_- dissoziiert ist, gilt:

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad [10.34]$$

und mit [8.44]

$$\mu_2^\ominus + RT \ln a_2 = v_+ \mu_+^\ominus + RT \ln a_+^{v_+} + v_- \mu_-^\ominus + RT \ln a_-^{v_-} \quad [10.35]$$

Hieraus folgt für die Aktivität des Elektrolyten

$$a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad [10.36]$$

Diese Beziehung definiert zugleich die Standardzustände für die konventionellen Ionenaktivitäten a_+ und a_- .

Wir können nun die Aktivitätskoeffizienten γ_+ und γ_- für Kationen und Anionen genauso definieren, wie wir es für gelöste Nichtelektrolyten getan haben:

$$a_+ := \gamma_+ m_+ \quad \text{und} \quad a_- := \gamma_- m_- \quad [10.37]$$

Durch Substitution der Ionenaktivitäten in [10.36] erhalten wir:

$$a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = m_+^{v_+} m_-^{v_-} \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \quad [10.38]$$

Zur Vereinfachung dieses Ausdrucks definiert man einen mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten durch

$$\gamma_{\pm}^v := \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}, \quad [10.39]$$

eine mittlere Ionenaktivität durch

$$a_{\pm}^v := a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad [10.36a]$$

und eine mittlere Ionenkonzentration (z. B. Molalität) durch

$$m_{\pm}^v := m_+^{v_+} m_-^{v_-}, \quad [10.40]$$

wobei $v = v_+ + v_-$ ist. Es ist dann

$$\gamma_{\pm}^v = \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{m_+^{v_+} m_-^{v_-}} = \frac{a_{\pm}^v}{m_{\pm}^v} \quad [10.41]$$

oder

$$\gamma_{\pm} = \frac{(a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}}{(m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad [10.41a]$$

Diese Gleichungen lassen sich auf beliebige Elektrolytlösungen anwenden, also auch auf Elektrolytgemische.

Für $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ist z. B. $v_+ = 2$ und $v_- = 3$; es gilt also:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m(2^2 \cdot 3^3)^{1/5}} = \frac{a_{\pm}}{108^{1/5} m}$$

Der nach [10.41] definierte mittlere Ionenaktivitätskoeffizient wird bei unendlicher Verdünnung gleich eins.

Die Aktivitäten gelöster Elektrolyte werden meist durch Messung der kolligativen Eigenschaften der Lösungen bestimmt; sie lassen sich außerdem aus der Löslichkeit schwerlöslicher Salze oder aus der elektromotorischen Kraft elektrochemischer Zellen bestimmen.

20. Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten aus der Gefrierpunktserniedrigung

Für ein binäres Solvat aus Solvendum (2) und Solvens (1) hat die Gleichung von GIBBS-DUHEM [7.10] die folgende Form:

$$n_2 d\mu_2 + n_1 d\mu_1 = 0$$

Durch Kombination mit [8.44] erhalten wir:

$$n_2 d \ln a_2 + n_1 d \ln a_1 = 0$$

Für reale Lösungen gilt (vgl. [7.35], CLAUSIUS-CLAPEYRON):

$$\frac{d \ln a_1}{dT} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad [10.42]$$

Bei einer kleinen Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T = T_1 - T$ ist $T^2 \approx T_1^2$. Wir können daher schreiben:

$$-d \ln a_1 = \frac{\Delta H_f}{RT_1^2} d(\Delta T)$$

Hieraus erhalten wir:

$$d \ln a_2 = -\frac{n_1}{n_2} d \ln a_1 = \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{\Delta H_f}{RT_1^2} \right) d(\Delta T) = \frac{1}{m_1 K_f} d(\Delta T)$$

Hierin ist K_f die kryoskopische Konstante (molale Gefrierpunktserniedrigung); m_2 ist die Molalität des gelösten Elektrolyten.

Aus [10.41] erhalten wir:

$$a_2 = a_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} m^{\nu} (v_{+}^{\nu} v_{-}^{\nu})$$

Wenn wir dies in den vorhergehenden Ausdruck einsetzen, erhalten wir:

$$d \ln a_{\pm} = d \ln \gamma_{\pm} m = d \ln \gamma_{\pm} + d \ln m = \frac{d(\Delta T)}{\nu m K_f} \quad [10.43]$$

Nun sei $j = 1 - (\Delta T / \nu m K_f)$; dann ist

$$dj = \frac{-d(\Delta T)}{\nu m K_f} + \frac{\Delta T}{\nu m^2 K_f} dm$$

oder

$$\frac{d(\Delta T)}{vmK_f} = -dj + (1-j) \frac{dm}{m}$$

Durch Vergleich mit [10.43] erhalten wir:

$$d \ln \gamma_{\pm} = -dj - j d \ln m \quad [10.44]$$

Für $m \rightarrow 0$ ist $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$; die Lösung wird ideal. Gleichzeitig wird $j \rightarrow 0$, da für eine ideale Lösung $\Delta T/vmK_f = 1$ ist. Durch Integration von [10.44] erhalten wir daher:

$$\int_1^{\gamma_{\pm}} d \ln \gamma_{\pm} = \int_0^m -j d \ln m - \int_0^j dj$$

und

$$\ln \gamma_{\pm} = -j - \int_0^m \frac{j}{m} dm \quad [10.45]$$

Die Integration dieses Ausdrucks kann graphisch durchgeführt werden, indem man die Gefrierpunktniedrigung für eine Serie von Lösungen kleiner Konzentrationen mißt. Anschließend trägt man j/m gegen m ab, extrapoliert auf die Konzentration 0 und mißt die Fläche unter der Kurve. Auf ähnliche Weise lassen sich Werte des osmotischen Druckes von verdünnten Elektrolytlösungen auswerten.

21. Die Ionenstärke

Viele Eigenschaften von Elektrolytlösungen beruhen auf den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen. Nach dem COULOMBSchen Gesetz [10.48] nimmt die elektrostatische Kraft zwischen zwei Ladungen gleicher absoluter Größe mit dem Quadrat der Ladung zu; die elektrostatische Kraft zwischen einem Paar doppelt geladener Ionen ist also viermal so groß wie die zwischen einem Paar einfach geladener Ionen. Solche Effekte der Ionenladung werden durch die Einführung einer neuen Funktion der Ionenkonzentration, der *Ionenstärke*, berücksichtigt; diese ist durch die folgende Beziehung definiert:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad [10.46]$$

Hierbei wird über alle Ionen in einer Lösung summiert, wobei jeweils die Molalität einer Ionenart mit dem Quadrat ihrer spezifischen Ladung multipliziert wird. Für die Ionenstärke einer einmolalen Lösung von NaCl würde z. B. gelten:

$$I = \frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 1 = 1$$

Für eine einmolale Lösung von $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ würde gelten:

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 2^2) = 15$$

In verdünnten Lösungen sind die Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte, die Löslichkeiten schwerlöslicher Salze, die Geschwindigkeiten von Ionenreaktionen und andere Eigenschaften Funktionen der Ionenstärke.

Wenn wir statt der Molalität m die molare Konzentration c verwenden, gilt:

$$c = \frac{m\varrho}{1 + mM}$$

Hierin ist ϱ die Dichte der Lösung und M die Molmasse (kg mol^{-1}) des gelösten Stoffes. Für verdünnte Lösungen ist $c \approx \varrho_1 m$, wobei ϱ_1 die Dichte des Lösemittels ist. Es ist daher:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \approx \frac{1}{2\varrho_1} \sum c_i z_i^2 \tag{10.47}$$

22. Experimentell bestimmte Aktivitätskoeffizienten

Eine Auswahl der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für mittlere Aktivitätskoeffizienten* zeigen Tab.10.6 und Abb.10.6. Zum Vergleich ist in Abb. 10.6 auch die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten eines

$m/\text{mol kg}^{-1}$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
HCl	0,966	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,758	0,809	1,01	1,76
HNO ₃	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720	0,783	0,982
H ₂ SO ₄	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,154	0,130	0,124	0,171
NaOH	—	—	—	—	—	0,82	—	0,73	0,69	0,68	0,70	0,89
AgNO ₃	—	—	0,92	0,90	0,86	0,79	0,72	0,64	0,51	0,40	0,28	—
CaCl ₂	0,89	0,85	0,785	0,725	0,66	0,57	0,515	0,48	0,52	0,71	—	—
CuSO ₄	0,74	—	0,53	0,41	0,315	0,209	0,149	0,104	0,062	0,043	—	—
ZnSO ₄	—	—	—	—	—	—	0,15	0,104	0,063	0,043	—	—
KCl	0,965	0,952	0,927	0,901	—	0,815	0,769	0,719	0,651	0,606	0,576	0,579
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,777	0,728	0,665	0,625	0,602	0,622
KI	0,965	0,951	0,927	0,905	0,88	0,84	0,80	0,76	0,71	0,68	0,69	0,75
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,89	0,86	0,82	0,78	0,75	0,73	0,76	0,91	1,46
NaCl	0,966	0,953	0,929	0,904	0,875	0,823	0,780	0,730	0,68	0,66	0,67	0,78

Tab. 10.6 Mittlere molale Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten bei 298 K.

* Ein umfangreiches Tabellenwerk stammt von H.S.HARNED und B.B.OWEN, *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*; Reinhold Publ. Co., New York 1950.

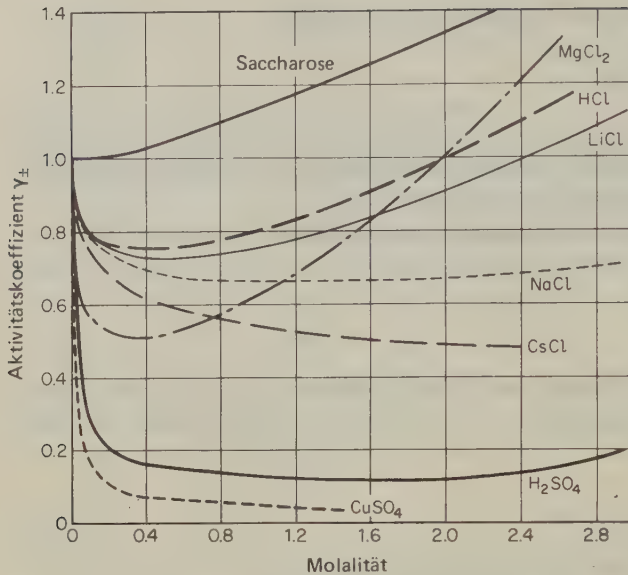


Abb. 10.6
Mittlere molale
Aktivitätskoeffizienten
von Elektrolyten.

typischen Nichtelektrolyten (Saccharose) gezeigt. Für stark verdünnte Lösungen ist $c = \alpha$ und $\gamma = 1$. Bei Elektrolytlösungen fallen mit zunehmender Konzentration die Werte für γ_{\pm} steil ab. Die Kurve geht anschließend meist durch ein Minimum; mit weiter zunehmender Konzentration steigen dann die Werte für die Aktivitätskoeffizienten wieder an. Die Erklärung dieses Verhaltens stellt eines der wesentlichsten Probleme der Theorie starker Elektrolyte dar.

Durch eine qualitative Betrachtung können wir dieses Phänomen verstehen. Für das chemische Potential eines dissoziierten Elektrolyten gilt:

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln \gamma m$$

Mit zunehmender Konzentration nehmen auch die zwischenionischen Kräfte zu; im gleichen Maße nimmt die freie Energie der Ionen ab, die Werte für γ werden also kleiner. Andererseits üben die Ionen auch starke Anziehungskräfte auf die Wassermolekeln aus, so daß mit zunehmender Ionenkonzentration die freie Energie des Wassers verringert wird. In Übereinstimmung mit der Gleichung von GIBBS-DUHEM muß also im selben Maße der Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffes zunehmen. Diese beiden entgegengesetzt gerichtete Effekte können zu einem Minimum in der Kurve der Aktivitätskoeffizienten führen. Die in konzentrierten Lösungen auftretenden Effekte sind allerdings zu kompliziert, um durch irgendein einfaches Modell beschrieben werden zu können.

23. Einige Grundprinzipien der Elektrostatik

Die elektrostatischen Kräfte zwischen zwei Ladungen Q_1 und Q_2 werden durch ein Gesetz beschrieben, das dieselbe Form hat wie das NEWTONSche Gravitationsgesetz (S. 4):

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{K r^2} \quad [10.48]$$

Dies ist die allgemeine Form des Coulombschen Gesetzes. Die beiden Ladungen befinden sich im Vakuum in einem Abstand r . Wenn wir $K = 1$ setzen, definiert [10.48] die Ladungseinheit (LE) in elektrostatischen Einheiten (esE). Zwei Ladungen mit je 1 esE in einem Abstand von 1 cm üben aufeinander eine Kraft von 1 dyn aus. Im internationalen Maßsystem ist die Ladungseinheit das Coulomb (C): $1 \text{ C} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ esE}$. In diesem Fall schreibt man die Konstante K als $4\pi\epsilon_0$. [10.48] erhält dann die folgende Form:

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad [10.49]$$

Die Größe ϵ_0 nennt man die elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante des Vakuums); sie hat den Wert von $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (oder $\text{C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Die Unbequemlichkeit eines besonderen Faktors im Coulombschen Gesetz ist unerheblich gegenüber dem großen Vorzug der Übereinstimmung zwischen elektrischen und mechanischen Einheiten im internationalen Maßsystem.

Unter der elektrischen Feldstärke E an irgendeinem Punkt versteht man die Kraft, die auf die Ladungseinheit ausgeübt würde, wenn sie sich an diesem Punkt befände. Für die Feldstärke im Abstand r von der Ladung Q (die sich im Koordinatenursprung befindet) gilt daher:

$$E = \frac{Qr}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad [10.50]$$

Diese Gleichung zeigt, daß der durch eine positive Ladung hervorgerufene Feldvektor dieselbe Richtung hat wie die des Vektors vom Ursprung zum Punkt der Messung (Abb. 10.7a). Für den Betrag der Feldstärke gilt dann:

$$|E| = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Das von irgendeiner Ansammlung von Ladungen aufgebaute Feld erhält man dann einfach durch Addition der Felder, die von den einzelnen Ladungen stammen. Da sowohl die Kraft als auch die Feldstärke vektorielle Größen sind, muß eine Vektoraddition durchgeführt werden. Ein elektrisches Feld mit der Einheit der Feldstärke übt auf eine Ladung von 1 C eine Kraft von 1 N aus. Die Einheit

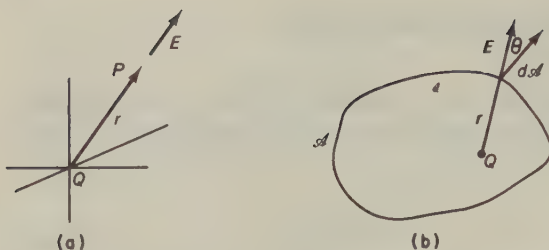


Abb. 10.7a Das von einer positiven Ladung Q (Koordinatenursprung) im Punkt P erzeugte elektrische Feld ist gleich der Kraft F , die es auf eine in den Punkt P gebrachte Einheitsladung ausübt. Die Feldrichtung ist die des Vektors von Q nach P ; die Feldstärke ist $|E| = Q/4\pi\epsilon_0 r^2$.

Abb. 10.7b Der Gauszsche Satz. Eine elektrische Ladung Q wird von einer (willkürlich geformten) Oberfläche A umgeben. Zu jedem kleinen Flächenelement dA gehört ein hierzu senkrecht stehender Vektor. Für den Feldfluß durch das Flächenelement dA gilt dann: $E \cdot dA = E \cos \theta dA$. Hierin ist θ der Winkel zwischen der Feldrichtung und der Senkrechten auf dA .

der Feldstärke ist daher N/C. Da nun $1 \text{ VC} \equiv 1 \text{ Nm} (\equiv 1 \text{ J})$ ist, wird die Einheit der Feldstärke gewöhnlich in V/m angegeben.

An jedem Punkt im Raum läßt sich das elektrische Feld durch einen einzelnen Vektor darstellen. Wenn wir die gedachte Testladung in dem zu untersuchenden Feld umherbewegen, können wir für beliebig viele Punkte die Richtung des Feldes durch Vektoren angeben. Zusammengefaßt ergeben diese Vektoren eine Darstellung der *Kraftlinien*, die für das Vektorfeld charakteristisch sind; die Feldvektoren stellen dabei die Tangenten der Kraftlinien an beliebigen Punkten dar. Wenn wir eine kleine Flächeneinheit senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes legen, ist die Zahl der Kraftlinien, die durch diese Fläche hindurchgeht, proportional der elektrischen Feldstärke. Abb. 10.8 zeigt die Feldverteilung in der Umgebung verschieden angeordneter Ladungen.

Wie sich die mechanische Kraft als der Gradient eines Potentials U darstellen läßt, so läßt sich auch das elektrische Feld als der Gradient eines elektrischen Potentials Φ darstellen. Unter Berücksichtigung der drei Komponenten für das Vektorfeld erhalten wir:

$$E_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad E_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad E_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad [10.51]$$

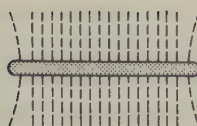
In vektorieller Darstellung lautet die Beziehung:

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \Phi = -\nabla \Phi \quad [10.52]$$

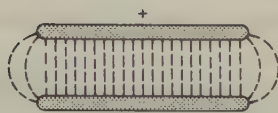
Das negative Vorzeichen bedeutet, daß sich eine positive Ladung vom höheren zu einem niedrigeren Potential bewegen würde und daß eine Bewegung in der entgegengesetzten Richtung nur unter Aufwendung von Arbeit möglich wäre. Es ist nun gewöhnlich einfacher, mathematische Berechnungen mit der skalaren Poten-



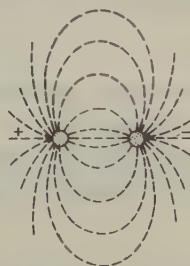
radialsymmetrisches Feld einer geladenen Kugel



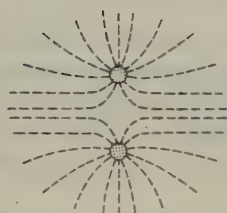
homogenes Feld einer geladenen Metallplatte



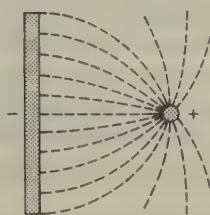
homogenes Feld eines Kondensators mit parallelen Platten



inhomogenes Feld zwischen Ladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen



inhomogenes Feld zwischen Ladungen desselben Vorzeichens



inhomogenes Feld zwischen einer Punktladung und einer Platte

Abb. 10.8 Kraftlinien in verschiedenen elektrischen Feldern.

tialfunktion $\Phi(x, y, z)$ durchzuführen; wir können dann aus der Größe von Φ mit Hilfe von [10.51] oder [10.52] das Feld an irgendeinem Punkt berechnen. Aus [10.51] geht hervor, daß die Einheit des elektrischen Potentials das *Volt* ist. Als nächstes wollen wir den GAUSSschen Satz an einer geschlossenen Oberfläche \mathcal{A} um eine Ladung Q diskutieren (Abb. 10.7b). Für die Zahl der Kraftlinien, die das Flächenelement $d\mathcal{A}$ durchsetzen, gilt:

$$E d\mathcal{A} = E d\mathcal{A} \cos \theta$$

θ ist der Winkel zwischen E und der Senkrechten auf $d\mathcal{A}$. Das an der Ladung Q von $d\mathcal{A}$ umschlossene Differential des Raumwinkels $d\omega$ ist $d\mathcal{A} \cos \theta / r^2$; der von der gesamten Oberfläche \mathcal{A} umschlossene Raumwinkel ist für jeden Punkt in der Oberfläche 4π . Wir erhalten also aus [10.36]:

$$\int E d\mathcal{A} = \int E d\mathcal{A} \cos \theta = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \int d\omega = Q/\epsilon_0 \quad [10.53]$$

Dies ist das Gaußsche Theorem.

Wenn die Oberfläche \mathcal{A} nicht eine einzelne Punktladung, sondern eine Ladungsverteilung verschiedener Ladungsdichte ϱ umschließt, kann das Theorem in folgender Weise geschrieben werden:

$$\int \mathbf{E} d\mathcal{A} = \frac{1}{\varepsilon_0} \int \varrho dV \quad [10.54]$$

Hierbei wird die Ladungsdichte über das von der Oberfläche umschlossene Volumen V integriert.

Auf diese Gleichung wenden wir nun das Divergenztheorem der Vektoranalysis an. Für die Divergenz irgendeines Vektors \mathbf{E} gilt:

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \quad [10.55]$$

Die Bedeutung einer Vektordivergenz kann man sich leicht an einem physikalischen Vorgang klarmachen.

Wenn wir ein Volumendifferential $dV = dx dy dz$ betrachten, dann bedeutet die Divergenz des Vektors \mathbf{E} den auf die Volumeneinheit bezogenen Fluß von \mathbf{E} aus dV . Dies ist, in anderen Worten, die Differenz zwischen der Zahl der Kraftlinien, die das Volumendifferential dV verlassen, und der Zahl der Kraftlinien, die in dieses eintreten. Hieraus ergibt sich das Divergenztheorem*:

$$\int \operatorname{div} \mathbf{E} dV = \int \mathbf{E} \cdot d\mathcal{A} \quad [10.56]$$

Das Integral der Divergenz \mathbf{E} über dem von der Fläche \mathcal{A} eingeschlossenen Volumen ist gleich dem Integral der senkrechten Komponente von \mathbf{E} auf der Fläche \mathcal{A} . Aus [10.54] und [10.56] erhalten wir:

$$\int \operatorname{div} \mathbf{E} dV = \frac{1}{\varepsilon_0} \int \varrho dV$$

Da der Wert dieser Integrale unabhängig vom betrachteten Volumen ist, gilt:

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \varrho/\varepsilon_0$$

Wenn wir \mathbf{E} gemäß [10.52] durch $-\operatorname{grad} \Phi$ ausdrücken, gilt:

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi := \nabla \nabla \cdot \Phi = -\varrho/\varepsilon_0$$

* Eingehendere mathematische Ableitungen von [10.56] können in jeder Abhandlung über Vektoranalysis gefunden werden, z.B. in JOOS-KALUZA, *Höhere Mathematik für den Praktiker*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1964, oder JOOS-RICHTER, *ibid.* 1969; H. G. ZACHMANN, *Mathematik für Chemiker*, Verlag Chemie, Weinheim (3. Auflage 1977, S. 355ff.).

und

$$\nabla^2 \Phi = -\varrho/\varepsilon_0 \quad [10.57]$$

Dies ist die berühmte POISSONSche Gleichung der Elektrostatik. Den Operator $\text{div grad} = \nabla^2$ nennt man »Nabla-Quadrat« oder den LAPLACESchen Operator. Wenn in irgendeinem Bereich keine Ladung zu finden ist, wird $\varrho = 0$, und [10.57] erhält die folgende Form:

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad [10.58]$$

Dies ist die LAPLACESche Gleichung.

Den LAPLACESchen Operator ∇^2 können wir in gewöhnlichen kartesischen Koordinaten folgendermaßen ausdrücken:

$$\nabla^2 := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad [10.59]$$

Es ist eine interessante Übung, diese Beziehung in sphärischen Polarkoordinaten auszudrücken*. Hierbei erhält man:

$$\nabla^2 := \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad [10.60]$$

24. Die DEBYE-HÜCKEL-Theorie

Die Theorie von DEBYE und HÜCKEL beruht auf der Annahme, daß starke Elektrolyte in Lösung vollständig in Ionen dissoziiert sind. Abweichungen vom Idealverhalten müssen dann den elektrischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen zugeschrieben werden. Um die Gleichgewichtseigenschaften der Lösungen auf theoretischem Wege zu erhalten, muß die aus diesen elektrostatischen Wechselwirkungen herrührende, zusätzliche freie Energie berechnet werden.

Wenn sich die Ionen in einer Lösung völlig gleichmäßig verteilen würden, fänden wir in der Umgebung eines bestimmten Ions mit gleicher Wahrscheinlichkeit positive und negative Ionen. Solch eine zufällige Verteilung besäße keine elektrostatische Energie, da in einem solchen System gleich viele Konstellationen mit Anziehungskräften wie solche mit Abstoßungskräften auftreten würden. Solch zufällige Konstellationen widersprechen ganz offensichtlich der physikalischen Wirklichkeit, da in der unmittelbaren Nachbarschaft eines positiven Ions mit größerer Wahrscheinlichkeit negative als positive Ionen zu finden sein müssen.

* Wie diese Transformation durchgeführt wird, findet sich in H. HAMEKA: *Introduction to Quantum Theory*, Harper and Row, New York 1967, Anhang A; s. a. H. G. ZACHMANN, loc. cit., S. 360 ff.

Wir dürfen sogar annehmen, daß eine ionische Lösung eine wohlgeordnete Struktur ähnlich der eines Ionenkristalls annehmen würde, wenn nicht die Ionen durch molekulare Zusammenstöße ständig umhergetrieben würden. Diese thermischen Bewegungen verhindern also das vollständige gegenseitige Ordnen; die letztlich erzielte Situation ist ein dynamischer Kompromiß zwischen den elektrostatischen Wechselwirkungen, die geordnete Konstellationen hervorrufen, und den kinetischen Zusammenstößen, die diese Ordnung wieder zerstören wollen. Unser Problem ist nun, das mittlere elektrische Potential Φ eines gegebenen Ions in Lösung zu berechnen, das sich ergibt, wenn wir die Wirkungen aller anderen Ionen in Betracht ziehen. Mit Φ könnten wir die Arbeit berechnen, die wir aufwenden müssen, um die Ionen reversibel bis zu diesem Potential zu laden. Der so berechnete Arbeitsbetrag ist gleich der auf den elektrostatischen Wechselwirkungen beruhenden freien Energie. Diese zusätzliche elektrische freie Energie steht in direktem Zusammenhang zu dem Aktivitätskoeffizienten der Ionen, da beide ein Maß für die Abweichung vom Idealverhalten darstellen.

Da die Debye-Hückel-Theorie eine *elektrostatische Theorie* ist, hindert uns nichts an der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für einzelne Ionen; wir brauchen also nicht mit den Schwierigkeiten zu rechnen, die bei der thermodynamischen Definition dieser Größen erwähnt wurden. Die Thermodynamik beschäftigt sich mit den Beziehungen zwischen meßbaren Größen. Die Elektrostatik beruht auf einem abstrakten Modell für Naturphänomene (Punktladungen, elektrostatische Felder usw.). Wie bei den auf irgendeinem anderen Modell beruhenden Berechnungen müssen wir zum Schluß die berechneten Größen so kombinieren, daß der vorhergesagte Wert irgendeiner *meßbaren Größe* herauskommt.

25. Die POISSON-BOLTZMANN-Gleichung

Im zeitlichen Durchschnitt ist ein bestimmtes Ion durch eine kugelsymmetrische Verteilung anderer Ionen umgeben, die um das Zentralion eine *Ionenwolke* bilden. Abb. 10.9 zeigt ein Zentralion mit dem Querschnitt dieser Kugelschale im Ab-

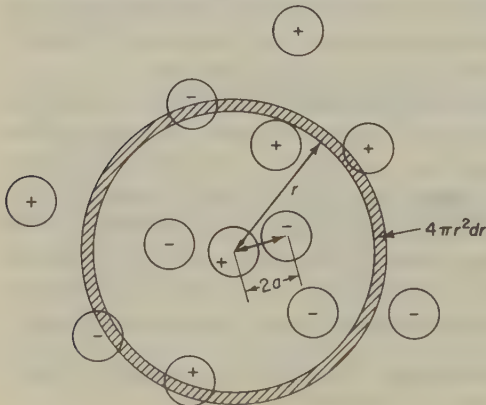


Abb. 10.9 Modell eines positiven Zentralions, das von einer Wolke negativer und positiver Ionen umgeben ist. Unsere Aufgabe ist es, mit Hilfe der elektrostatischen Theorie das elektrische Potential am Zentralion unter Berücksichtigung der Ionenwolke zu berechnen.

stand r . Den kleinstmöglichen Abstand irgendeines Ions zum Zentralion bezeichnen wir mit $2a$. Unser Ziel ist die Berechnung des zum Zentralion mit seiner Ionenwolke gehörenden elektrostatischen Potentials $\Phi(r)$. Der Wert von $\Phi(r)$ wird durch die mittlere Ladungsdichte ϱ bestimmt, die sich von Punkt zu Punkt in der Lösung ändern kann und die jeweils gleich dem Quotienten aus der Zahl der Ladungen in irgendeinem kleinen Bereich der Lösung und dem Volumen ist, in dem sich diese Ladungen befinden. Es ist also $\varrho = Q/dV$.

Die POISSONSche Differentialgleichung verknüpft nun das Potential Φ mit der Ladungsdichte ϱ . Für eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung um ein Zentralion herum ist das Potential Φ nur eine Funktion des Abstandes r . Für diesen Fall hat die POISSONSche Gleichung daher die folgende Form:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right) = \frac{-\varrho}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad [10.61]$$

Die Verwendung der makroskopischen Dielektrizitätskonstante ε ist ein schon recht grundsätzlicher Schönheitsfehler des DEBYE-HÜCKELschen Modells. Die polaren Lösemittelmolekeln in der unmittelbaren Nachbarschaft eines Ions werden sich in einem äußeren elektrischen Feld nicht frei orientieren können, die effektive (mikroskopische) Dielektrizitätskonstante ist daher möglicherweise viel kleiner als die makroskopisch bestimmte Konstante.

Um Lösungen von [10.61] für $\Phi(r)$ zu bekommen, müssen wir die Ladungsdichte ϱ als Funktion von Φ berechnen und diese in [10.61] einsetzen. Debye und Hückel benützten zur Berechnung von ϱ den BOLTZMANNschen Verteilungssatz (Abschnitt 5-9). Wenn C_i die mittlere Zahl von Ionen der Art i in der Volumeneinheit der Lösung ist, gilt nach [5.29] für die Zahl C'_i der Ionen in der Volumeneinheit, die eine Energie E über der Durchschnittsenergie des Systems besitzen:

$$C'_i = C_i \cdot e^{-E/kT} \quad [10.62]$$

Um ein Ion der Ladung Q_i aus einem potentialfreien Bereich in einen solchen mit dem Potential Φ zu bringen, müssen wir die Arbeit $Q_i \cdot \Phi$ aufwenden. Wenn wir das gesamte System aus gelösten positiven und negativen Ionen betrachten, ist diese Arbeit $\sum_{i=1}^n C_i Q_i \Phi$ (n = Zahl der Ionenarten in der Lösung) gleich null. Wir können also den besonderen Energiebetrag von E über der Durchschnittsenergie in [10.62] gleich $Q_i \Phi$ setzen:

$$C'_i = C_i \cdot e^{-Q_i \Phi/kT} \quad [10.63]$$

Die Ladungsdichte in einem Bereich mit dem Potential Φ ergibt sich aus der Summe der Zahl der Ionen, die nach [10.63] in der Lösung vorhanden sind, jeweils multipliziert mit der Ladung Q_i dieser Ionen. Es ist also:

$$\varrho = \sum C'_i \cdot Q_i = \sum C_i \cdot Q_i e^{-Q_i \Phi/kT} \quad [10.64]$$

Durch Kombination von [10.61] und [10.64] erhalten wir:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} r^2 \left(\frac{d\Phi}{dr} \right) = - \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum C_i Q_i e^{-Q_i \Phi / kT} \quad [10.65]$$

Bei der Behandlung eines starken Elektrolyten nach Debye-Hückel nehmen wir an, daß die Lösung so verdünnt ist, daß die einzelnen Ionen nur selten nahe zueinander kommen. Trifft dies zu, dann ist die potentielle Energie zwischen den Ionen in der Regel sehr viel kleiner als die durchschnittliche thermische Energie; es ist also $Q_i \Phi \ll kT$. Den Exponentialausdruck in [10.64] können wir folgendermaßen entwickeln:

$$e^{-Q_i \Phi / kT} = 1 - \frac{Q_i \Phi}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{Q_i \Phi}{kT} \right)^2 - \dots$$

Wenn wir die höheren Terme vom quadratischen an vernachlässigen, erhält [10.64] die folgende Form:

$$\varrho = \sum C_i Q_i - \frac{\Phi}{kT} \sum C_i Q_i^2$$

Durch die Forderung der Elektroneutralität des gesamten Systems verschwindet der erste Term in diesem Ausdruck; mit $Q_i = z_i e$ (e bedeutet hier die positive oder negative Elementarladung) erhalten wir dann:

$$\varrho = - \frac{e^2 \Phi}{kT} \sum C_i z_i^2 \quad [10.66]$$

Der Ausdruck $\sum C_i z_i^2$ ist offensichtlich eng verwandt mit der *Ionenstärke*, die wir folgendermaßen definiert haben: $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$.

Diese Linearisierung der Boltzmann-Verteilung ist ein zweites ernstes Problem des Debye-Hückelschen Modells. Die Annahme, daß die elektrostatische Energie $z_i e \Phi$ sehr viel kleiner sei als die thermische Energie kT , ist erst in einem Abstand vom Zentralion erfüllt, der etwa dem Durchmesser einer Wassermolekel entspricht. Bei höheren Konzentrationen ($> 10^{-3} m$) können wir erwarten, daß in der Umgebung eines Zentralions $z_i e \Phi \geq kT$ ist. In solchen Fällen würde die lineare Verteilungsfunktion

$$\frac{C_i}{C_i'} = 1 + \frac{z_i e \Phi}{kT}$$

sinnlose Werte für die Zahl der Ionen in der Ionenwolke liefern.

Die Schwächen des Debye-Hückelschen Modells bei höheren Werten von C gehen sogar noch tiefer. Die Linearapproximation zu verlassen und statt dessen die genaue Boltzmann-Gleichung [10.63] zu verwenden, ist gleichbedeutend mit

einem Sprung aus der Bratpfanne direkt ins Feuer. Die Anwendung der Boltzmannschen Gleichung setzte voraus, daß wir die in [10.62] erscheinende potentielle Energie gleich der elektrostatischen Energie $z_i e \Phi$ setzen können, wobei Φ durch die POISSONSche Gleichung gegeben ist. Letztere beruht jedoch auf der Vorstellung einer kontinuierlichen oder zeitgemittelten Verteilung der Ladungsdichte ρ . Wenn wir aus dem Boltzmannschen Faktor tatsächlich einmal die Beiträge der Ionen in verschiedenen Kugelschalen um das Zentralion herum zum Wert des elektrischen Potentials Φ berechnen, dann finden wir für einen starken 1,1-Elektrolyten bei einer Konzentration von 10^{-2} m , daß 0,8 Ionen in einer ersten Kugelschale schon mit 50% zum gesamten elektrostatischen Potential der Ionenwolke beitragen; es würde also, in anderen Worten, in 80% der Zeit nur ein Gegenion zugegen sein. Solch eine Verteilung aus wenigen lokalisierten Ionen würde starke zeitliche Veränderungen in der Ladungsdichte ρ mit sich bringen. Wir müssen also feststellen, daß das Debye-Hückelsche Modell mathematisch inkonsistent ist, mindestens bis die Konzentrationen (bei 1,1-Elektrolyten) kleiner als etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ werden.

Wenn wir nun mit der Ableitung der Debye-Hückel-Gleichungen fortfahren, wollen wir zwei Tatsachen im Auge behalten: (1) Die Linearisierung der Boltzmann-Verteilung läßt sich nur bei großen Ionen und kleinen Konzentrationen ($< 10^{-2} \cdots 10^{-3} \text{ m}$) anwenden. (2) Der Verzicht auf eine Linearisierung bringt auch keine Verbesserung.

Wenn wir [10.65] in [10.61] einsetzen, erhalten wir die linearisierte POISSON-BOLTZMANN-Gleichung:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right) = \frac{e^2 \Phi}{\epsilon_0 \epsilon \cdot k T} \sum C_i z_i^2$$

oder

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right) = b^2 r^2 \Phi \tag{10.67}$$

Hierin ist

$$b^2 := \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum C_i z_i^2 \tag{10.68}$$

$c/\text{mol dm}^{-3}$	Art des Salzes			
	1,1	1,2	2,2	1,3
10^{-1}	0,96	0,55	0,48	0,39
10^{-2}	3,04	1,76	1,52	1,24
10^{-3}	9,6	5,55	4,81	3,93
10^{-4}	30,4	17,6	15,2	12,4

Tab. 10.7 DEBYEScher Radius (effektiver Radius der Ionenwolke, nm) in wäßrigen Lösungen bei 298 K.

Die Größe b^{-1} hat die Dimension einer Länge; man nennt sie den *DEBYESchen Radius*. Sie ist ein ungefähres Maß für die *Dicke der Ionenwolke*, also des Abstandes, über welchen das elektrostatische Feld eines Zentralions wirksam ist. Tab. 10.7 zeigt Werte für b^{-1} bei verschiedenen Konzentrationen und für verschiedene Elektrolyte.

[10.67] können wir leicht lösen, indem wir den Ausdruck $r\Phi$ durch die Größe u ersetzen; hiermit wird $d^2u/dr^2 = b^2u$. Es ist dann

$$u = Ae^{-br} + Be^{br} \quad [10.69]$$

oder

$$\Phi = \frac{A}{r} e^{-br} + \frac{B}{r} e^{br}$$

Hierin sind A und B Integrationskonstanten, die durch Festlegung der Integrationsgrenzen bestimmt werden müssen. Zunächst einmal muß das elektrische Potential Φ verschwinden, wenn $r \rightarrow \infty$ geht. Es ist dann

$$\frac{Ae^{-\infty}}{\infty} + \frac{Be^{\infty}}{\infty} = 0$$

Dies kann nur dann richtig sein, wenn $B = 0$ ist; der Grenzwert von e^r/r für $r \rightarrow \infty$ ist $\neq 0$. Von unserer Beziehung für das elektrostatische Potential bleibt also übrig:

$$\Phi = \frac{A}{r} e^{-br} \quad [10.70]$$

Dieses Potential besteht aus einem gewöhnlichen Coulombpotential A/r , multipliziert mit einem Abschirmfaktor e^{-br} . Dieses *abgeschirmte Coulombpotential* wurde auch auf anderen interessanten Gebieten angewandt, so auf Kernzusammenstöße im festen Zustand (durch NIELS BOHR) und bei der Theorie der Leitfähigkeit von Legierungen (durch MOTT und FRIEDEL).

Der Wert von A läßt sich bestimmen durch Einsetzen von [10.70] in [10.61]; es ist:

$$\varrho = \frac{-Ab^2\epsilon_0\epsilon}{r} \cdot e^{-br}$$

Diese Beziehung gibt uns die Ladungsdichte in der Ionenwolke als Funktion von r . Hier muß allerdings die Gesamtladung der Ionenwolke gerade gleich der Ladung des Zentralions sein, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Es ist daher

$$\int_a^\infty 4\pi r^2 \varrho(r) dr = -z_i e$$

und

$$Ab^2\epsilon_0\epsilon \int_a^\infty 4\pi r e^{-br} dr = z_i e$$

Hieraus erhalten wir durch Integration:

$$A = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{e^{ba}}{1+ba} \quad [10.71]$$

Für das Potential Φ erhalten wir schließlich mit [10.70]:

$$\Phi = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{e^{ba}}{1+ba} \cdot \frac{e^{-br}}{r} \quad [10.72]$$

Diese Gleichung zeigt, daß das Potential im Abstand r vom Zentralion aus zwei Komponenten besteht: dem vom Zentralion selbst beigesteuerten Anteil $z_i e/4\pi\epsilon_0\epsilon r$ und dem Anteil der Ionenwolke. Für diesen gilt:

$$\Phi' = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \left(\frac{e^{ba}}{1+ba} \cdot e^{-br} - 1 \right) \quad [10.73]$$

Da kein »Wolkenion« dem Zentralion näher als $r = a$ kommen kann, können wir das von der Ionenwolke herrührende Potential an der Stelle des Zentralions aus [10.73] erhalten, wenn wir $r = a$ setzen:

$$\Phi'_{r=a} = \frac{-z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{b}{1+ba} \quad [10.74]$$

In extrem verdünnten Lösungen (vgl. Tab. 10.7) wird $b \approx 10^8 \text{ m}^{-1}$; mit $a \approx 10^{-10} \text{ m}$ wird also $ba \ll 1$. Hiermit erhält [10.10] die folgende Form:

$$\Phi'_{r=a} = \frac{-z_i e b}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \quad [10.75]$$

Das von der Ionenwolke stammende zusätzliche Potential steht in Beziehung zur zusätzlichen freien Energie der Lösung eines starken Elektrolyten; aus ihr kann man den mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten berechnen.

26. Das Grenzgesetz von DEBYE-HÜCKEL

Wir wollen uns vorstellen, daß wir ein bestimmtes Ion zunächst in ungeladenem Zustand in eine Lösung einführen; für diesen Vorgang brauchen wir eine verschwindend kleine elektrische Energie. Anschließend wollen wir die Ladung Q des Teilchens vom Wert null allmählich auf den Endwert ze erhöhen. Für eine extrem verdünnte Lösung erhalten wir den Wert für das konstante Potential Φ durch [10.75]; für jedes einzelne Ion müssen wir also die folgende elektrische Energie aufwenden:

$$\frac{\Delta G}{L} = \int_0^{ze} \Phi dQ = \int_0^{ze} \frac{-bQ}{4\pi\epsilon_0\epsilon} dQ = -\frac{bz^2e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \quad [10.76]$$

Wenn wir Φ nach [10.74] ausdrücken, gilt für die zusätzliche freie elektrische Energie:

$$\Delta G = -\frac{z^2e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{b}{1+ba} \quad [10.76a]$$

Die schließlich für den Aktivitätskoeffizienten (s. u. [10.79]) erhaltene Beziehung würde dann lauten:

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+z_-| \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \frac{b}{1+ba} \quad [10.79a]$$

Wir setzen nun voraus, daß die Abweichungen der verdünnten ionischen Lösung vom Idealverhalten vollständig auf die elektrischen Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Dann kann gezeigt werden, daß diese zusätzliche elektrische freie Energie je Ion einfach gleich $kT \ln \gamma_i$ ist; hierin bedeutet γ_i den konventionellen Ionenaktivitätskoeffizienten. Für das chemische Potential einer Ionenart i schreiben wir:

$$\begin{aligned} \mu_i &= RT \ln a_i + \mu_i^{\ominus} \\ \mu_i &= \mu_i(\text{ideal}) + \mu_i(\text{elektrisch}) \end{aligned}$$

Da

$$\mu_i(\text{ideal}) = RT \ln m_i + \mu_i^{\ominus}$$

und

$$a_i = \gamma_i m_i$$

ist, muß

$$\mu_i(\text{elektrisch}) = RT \ln \gamma_i$$

sein. Dies ist die zusätzliche elektrische freie Enthalpie je Mol. Auf ein einzelnes Ion bezogen ist diese Energie $kT \ln \gamma_i$; dies aber ist gleich dem Ausdruck für $\Delta G/L$ in [10.76]. Es ist also:

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e_i^2 \cdot b}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \quad [10.77]$$

Wir können nun aus [10.68] den folgenden Wert für b einsetzen:

$$b = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon kT} \sum C_i z_i^2 \right)^{1/2}$$

Da C_i und c_i durch die Beziehung $C_i = c_i L$ verknüpft sind, können wir auch schreiben:

$$b = \left(\frac{L^2 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon R T} \sum c_i z_i^2 \right)^{1/2}$$

Da wir hier nur verdünnte Lösungen betrachten, ist $c_i = m_i \varrho_1$; ϱ_1 ist die Dichte des Lösemittels. Nun führen wir die Ionenstärke nach [10.46] ein:

$$b = \left(\frac{2 L^2 e^2 \varrho_1}{\varepsilon_0 \varepsilon R T} \right)^{1/2} \cdot I^{1/2} = B I^{1/2} \tag{10.78}$$

Da wir keine individuellen Ionenaktivitätskoeffizienten messen können, berechnen wir den mittleren Aktivitätskoeffizienten und erhalten einen Ausdruck, der mit den experimentellen Werten verglichen werden kann. Durch Umformung von [10.39] erhalten wir:

$$(v_+ + v_-) \ln \gamma_{\pm} = v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-$$

Aus [10.77] wird damit:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \left(\frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-} \right) \frac{e^2 b}{8 \pi \varepsilon_0 \varepsilon k T}$$

Mit $|v_+ z_+| = |v_- z_-|$ wird:

$$\ln \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| \left(\frac{e^2 b}{8 \pi \varepsilon_0 \varepsilon k T} \right) \tag{10.79}$$

Für die verschiedenen Elektrolyten ergeben sich die folgenden Valenzfaktoren:

Salzart	Beispiel	Ionenladungen	Valenzfaktor $ z_+ z_- $
1,1	NaCl	$z_+ = 1, z_- = -1$	1
2,1	MgCl ₂	$z_+ = 2, z_- = -1$	2
3,1	LaCl ₃	$z_+ = 3, z_- = -1$	3
2,2	MgSO ₄	$z_+ = 2, z_- = -2$	4
3,2	Fe ₂ (SO ₄) ₃	$z_+ = 3, z_- = -2$	6

Wir verwandeln nun den natürlichen Logarithmus in [10.79] in einen dekadischen, setzen die Werte für die Naturkonstanten ein und erhalten das DEBYE-HÜCKELSche Grenzesetz für den Aktivitätskoeffizienten:

$$\log \gamma_{\pm} = -1,825 \cdot 10^6 |z_+ z_-| \left(\frac{I \varrho_1}{\varepsilon^3 T^3} \right)^{1/2} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} \tag{10.80}$$

Für Wasser bei 298 K ist $\varepsilon = 78,54$ und $\varrho_1 = 0,997 \text{ kg dm}^{-3}$; hiermit wird:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| I^{1/2} \quad [10.81]$$

Aufgrund der zuvor gemachten Annahmen gilt diese Beziehung nicht für Lösungen höherer Konzentration. Mit zunehmender Verdünnung der Lösungen sollte sie jedoch die experimentellen Werte immer genauer wiedergeben, und dies ließ sich in der Tat durch zahlreiche Messungen bestätigen. In Abb. 10.10 sind als Beispiele einige experimentell bestimmte Aktivitätskoeffizienten gegen die Quadratwurzel der Ionenstärke abgetragen. Diese Werte wurden aus der Löslichkeit schwerlöslicher Komplexsalze in Gegenwart zugesetzter Salze wie NaCl, BaCl₂ und KNO₃ erhalten. Die geraden Linien entsprechen den theoretischen Geraden, die vom Debye-Hückelschen Grenzgesetz vorhergesagt werden. Aus der Steigung der Geraden folgt, daß die theoretische Beziehung bei niederen Ionenstärken streng erfüllt wird. Das Debye-Hückelsche Gesetz läßt sich auch durch die Messung der Aktivitätskoeffizienten für einen bestimmten Elektrolyten in Lösemitteln mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten nachprüfen; auch solche Untersuchungen bewiesen die Gültigkeit des Gesetzes bei verdünnten Lösungen.

Die Debye-Hückelsche Theorie wurde mittlerweile beträchtlich verbessert durch die Theorie der Ionenassoziation (10-28). Die allgemeine statistisch-mechanische Theorie der konzentrierten Ionenlösungen bleibt wie die allgemeine Theorie des flüssigen Zustandes eine der stärksten Herausforderungen für zukünftige Generationen theoretischer Chemiker.

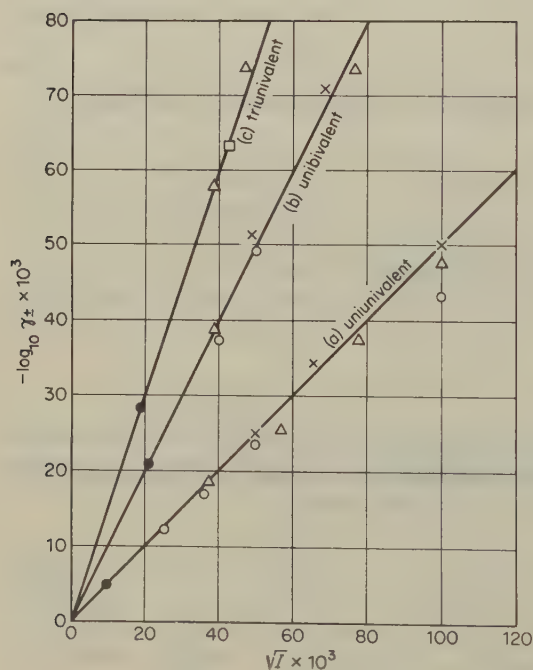


Abb. 10.10 Aktivitätskoeffizienten schwerlöslicher Salze in Salzlösungen [nach Brønsted und la Mer, *J. Am. Chem. Soc.* 46 (1924) 555].

27. Theorie der Leitfähigkeit

Die Theorie der zwischenionischen Anziehungskräfte wurde von DEBYE und HÜCKEL auch auf die elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen angewandt. Eine verbesserte Theorie für Punktladungen wurde von LARS ONSAGER schon 1928 gegeben und später (1955) durch FUOSS und ONSAGER auf geladene Kugeln erweitert. Die Berechnung der elektrolytischen Leitfähigkeit ist ein schwieriges Problem, und wir müssen uns deshalb mit einer qualitativen Diskussion begnügen.

Ein Ion bewegt sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes nicht in einer geraden Linie durch eine Lösung, sondern in aufeinanderfolgenden Zickzackschritten ähnlich jenen der BROWNSchen Bewegung. Die stetige Wirkung der Potentialdifferenz sorgt dafür, daß sich die Ionen im Durchschnitt in der Feldrichtung vorwärts bewegen.

Der elektrischen Kraft am Zentralion entgegengesetzt gerichtet ist vor allem der Reibungswiderstand des Lösemittels. Obwohl das Lösemittel kein kontinuierliches Medium darstellt, wird das STOKESSche Gesetz zur Abschätzung dieses Effektes benützt. Es ist $F = 6\pi\eta av$; hierin bedeuten η die Viskosität des Mediums, a den Ionenradius und v die Geschwindigkeit der Ionen in Feldrichtung. Da die Lösemittelmolekeln und die Ionen etwa dieselbe Größe besitzen, ist es recht wahrscheinlich, daß das Ion von einem »Loch« zum anderen in der Lösung springt und sich dadurch voran bewegt.

Abb. 10.11 (a) Ionenwolke eines ruhenden Zentralions. (b) Asymmetrische Ionenwolke um ein sich bewegendes Ion herum.



Zusätzlich zu diesem *Viskositätseffekt* müssen wir zwei wichtige elektrische Effekte betrachten. Abb. 10.11 a zeigt schematisch ein ruhendes Ion, das von einer Ionenwolke mit entgegengesetzter Ladung umgeben ist. Wenn das Ion in eine neue Position springt, dann versucht es, seine entgegengesetzt geladene Aura mitzuziehen. Die Ionenwolke ist jedoch träge; bis sie sich in der jeweils neuen Lage wieder um das Zentralion herum gebildet hat, vergeht eine gewisse Zeit, die *Relaxationszeit der Ionenwolke*. Die Ionenwolke um ein sich bewegendes Zentralion herum ist asymmetrisch (Abb. 10.11 b): Hinter dem sich bewegendes Zentralion sammeln sich Ionen der entgegengesetzten Ladung an, die wie eine elektrostatische Bremse wirken und die Ionengeschwindigkeit in der Feldrichtung verringern. Diese Bremswirkung nennt man den *Relaxations- oder Asymmetrieeffekt*. Der Einfluß dieses Effektes nimmt mit steigender Ionenkonzentration zu.

Die Beweglichkeit der Ionen wird noch durch einen zweiten Effekt elektrischer Natur verringert; man nennt ihn den *elektrophoretischen Effekt*. Die Bewegungen

der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes sind gegenläufig; wenn wir ein bestimmtes Zentralion betrachten, dann bewegt sich seine Ionenwolke in entgegengesetzter Richtung (die Ionenwolke wird ständig abgebaut und wieder ergänzt). Da die Ionen solvatisiert sind, schleppen sie ihre Solvathülle mit sich. Ein bestimmtes Zentralion muß also gegen einen Strom von Lösemittelmolekeln ankämpfen, die von der Ionenwolke in entgegengesetzter Richtung transportiert werden; das Zentralion schwimmt gewissermaßen stromaufwärts.

Den stetigen Bewegungszustand eines Ions kann man durch Gleichsetzen der treibenden elektrischen Kraft einerseits und der Summe der Reibungs-, Asymmetrie- und elektrophoretischen Kräfte andererseits erhalten. Onsager berechnete jeden dieser Terme und erhielt hierbei eine theoretische Gleichung für die molare Grenzleitfähigkeit in verdünnten Lösungen:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (\Lambda \Lambda_{\infty} + B) c^{1/2} \approx \Lambda_{\infty} - s c^{1/2} \quad [10.82]$$

Diese Gleichung enthält einen empirischen Parameter $\Lambda_{\infty}(T)$; in den Konstanten Λ und B stecken die Viskosität η und die Dielektrizitätskonstante ε des Lösemittels, der Ladungstyp des Elektrolyten, die Temperatur sowie Naturkonstanten. Für einen 1,1-Elektrolyten erhält [10.68] die folgende Form:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - \left(\frac{8,204 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \Lambda_{\infty} + \frac{82,50}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta} \right) c^{1/2} \quad [10.83]$$

(c in mol dm^{-3} , η in $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$, Λ in $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$.)

Bei schwachen Elektrolyten muß die Ionenkonzentration aus dem Dissoziationsgrad α berechnet werden. Für gegebene Werte von T und c wird

$$\Lambda_{\infty} \eta = \text{const} \quad [10.84]$$

Dies ist die empirisch gefundene WALDENSche Regel.

Genaugenommen liefert uns die Onsagersche Theorie lediglich die Steigung s der Leitfähigkeitskurve bei Annäherung an unendliche Verdünnung. Theorie und Experiment stimmen in der Tat sehr gut überein für salzartige Elektrolyten in Lösemitteln verschiedener Dielektrizitätskonstanten und bei verschiedenen Temperaturen. Die Theorie versagt jedoch bei der Berechnung von Leitfähigkeiten für Lösungen von 1,1-wertigen Elektrolyten mit Konzentrationen $> 10^{-3} \text{ m}$; bei Elektrolyten mit höheren Ladungszahlen beginnen die Abweichungen von der Theorie bei noch niedrigeren Konzentrationen.

28. Ionenassoziation

Bei der Ableitung der Theorie starker Elektrolyte war vorausgesetzt worden, daß starke Elektrolyte völlig dissoziiert sind. Man hat sich sehr an diese Vorstellung gewöhnt und vergißt leicht, daß es nach wie vor schwierig ist, eine definitive Ant-

wort auf die Frage zu erhalten: Was ist der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten in Lösungen? Keine Schwierigkeit haben wir bei der *homolytischen Spaltung* irgendwelcher Gase. Wenn eine N_2O_4 -Molekel in zwei NO_2 -Molekeln dissoziiert, existiert eine bestimmte NO_2 -Molekel hinreichend lange (unter bestimmten Versuchsbedingungen einige Sekunden), bevor sie mit einer anderen NO_2 -Molekel dimerisiert. Während dieser Zeit wandert die NO_2 -Molekel kilometerlang auf ihrem Zickzackweg durch das System und erleidet zahllose Zusammenstöße. Während des weitaus größten Teiles dieser Zeit ist sie entweder eindeutig monomer oder eindeutig dimer. Alle makroskopischen Messungen am Gas (Dichte, Absorptionsspektrum, Wärmekapazität usw.) liefern denselben Wert für den Dissoziationsgrad.

Wenn wir statt dessen Molekeln wie HNO_3 und ihre wäßrige Lösung betrachten, ergeben sich zwei neue Aspekte. Die *heterolytische Dissoziation* der Molekel unter Bildung eines solvatisierten Protons und des Nitratanions erfordert die Trennung entgegengesetzt geladener Ionen. Die elektrostatische Anziehungskraft zwischen diesen beiden Ionen nimmt im Vergleich zu anderen Anziehungskräften mit zunehmendem Abstand relativ langsam ab, so daß zwischen den beiden Ionen auch dann noch irgendeine Art von Assoziation besteht, wenn sie schon um mehrere Molekeldurchmesser voneinander getrennt sind. Außerdem sind die Dissoziations- und Assoziationsgeschwindigkeiten für gelöste Elektrolyte außerordentlich hoch. So kann die mittlere Lebenszeit eines Komplexes oder eines Ions in der Größenordnung von 10^{-10} s liegen im Vergleich zur Größenordnung von 1 s bei molekularen Gasreaktionen. Innerhalb von 10^{-10} s können sich nur wenige Ionen wirklich »freischwimmen«; am wahrscheinlichsten ist es, daß sich Ionenpaare gleich nach ihrer Trennung wieder vereinigen. Es kann daher sehr wohl sein, daß man mit verschiedenen Methoden verschiedene Dissoziationsgrade der Salpetersäure mißt. So findet man z. B. in den Ramanspektren konzentrierter Lösungen Linien sowohl für HNO_3 als auch für NO_3^- . Aus den Intensitäten dieser Linien läßt sich ein Dissoziationsgrad berechnen*; dieser unterscheidet sich aber von den Werten, die man aus osmotischen oder Leitfähigkeitsdaten erhält.

Die Röntgenbeugungsdiagramme konzentrierter Elektrolytlösungen können uns eine direkte Information über die ionische Assoziation liefern. Abb. 10.13 zeigt uns einige Ergebnisse, die an einer konzentrierten Lösung von Erbiumchlorid gewonnen wurden.

Um das Er^{3+} -Ion herum lagern sich 6 H_2O -Molekeln in oktaedrischer Anordnung zusammen mit zwei zum Er^{3+} -Ion koaxialen Cl^- -Ionen; in Lösung existiert also ein recht beständiger solvatisierter $\text{Er}^{3+}(\text{Cl}^-)_2$ -Komplex.

Die *Assoziationstheorie der Ionen* für konzentriertere Lösungen wurde unabhängig

* Für die Dissoziationskonstante der Salpetersäure

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{HNO}_3}}$$

erhält man aus Spektraldaten bei 298 K einen Wert von 21.4 mol dm^{-3} [O. REDLICH, *Chem. Rev.* 39 (1946) 333].

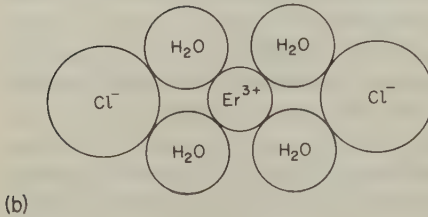
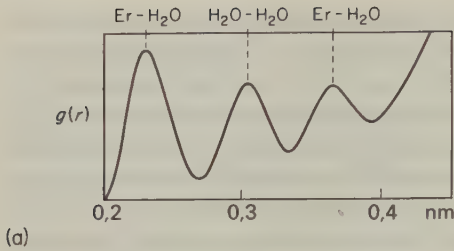


Abb. 10.12 Messung der Röntgenbeugung an einer konzentrierten ErCl_3 -Lösung
(a) Radiale Verteilungskurve (s. Abschnitt 22-2). (b) Ebenes Modell eines gelösten Er^{3+} -Ions mit seiner unmittelbaren Umgebung. Sowohl oberhalb als auch unterhalb des Er^{3+} -Ions befinden sich H_2O -Molekeln, so daß ein oktaedrischer Komplex entsteht.

von N. BJERRUM sowie von R. M. FUOSS und C. KRAUS entwickelt. Diese Autoren nehmen an, daß in Lösung definierte Ionenpaare existieren, die durch elektrostatische Anziehungskräfte zusammengehalten werden. Diese Paare bleiben natürlich nicht auf »Lebenszeit« beieinander, vielmehr findet von Zeit zu Zeit ein Partnerwechsel statt. Eine solche Paarbildung wird um so mehr begünstigt, je niedriger die Dielektrizitätskonstante des Lösemittels und je kleiner die Ionenradien sind (Erhöhung der elektrostatischen Anziehung).

Der Assoziationsgrad kann auch in einem Lösemittel mit großer Dielektrizitätskonstante recht beachtlich sein. So hat BJERRUM für einmolare wäßrige Lösungen 1,1-wertiger Ionen mit einem Durchmesser von 0,282 nm einen (mittleren) Assoziationsgrad von 0,138 gefunden (13,8% der Ionen sind assoziiert); bei Ionen mit einem Durchmesser von 0,176 nm steigt unter denselben Bedingungen der Assoziationsgrad auf 0,286. Durch eine solche Assoziation zu Ionenpaaren erniedrigt sich der Wert für die ionischen Aktivitätskoeffizienten drastisch.

Das Versagen der ONSAGERSchen Leitfähigkeitsgleichung für verdünnte Lösungen von Salzen mit multivalenten Ionen muß als Evidenz für eine beträchtliche Ionenassoziation angesehen werden; man kann sogar quantitative Assoziationskonstanten aus Leitfähigkeitsdaten bekommen. Wenn wir annehmen, daß ein Ionenpaar nicht zur elektrolytischen Leitfähigkeit beiträgt, können wir [10.82] in folgender Form schreiben:

$$A = \alpha [A_{\infty} - s(\alpha|z|c)^{1/2}] \quad [10.85]$$

Hierin bedeutet α den Bruchteil an freien Ionen der Ladungszahl z bei der Konzentration c . Für die Dissoziation eines 2,2-wertigen Salzes $\text{MA} \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{A}^{2-}$ gilt

$$K = \frac{\gamma_{\pm}^2 \alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

[10.86]

Als Beispiel wollen wir das von DAVIES untersuchte Magnesiumsulfat betrachten. Tab. 10.8 zeigt die bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen Werte für *A*. Für den nach [10.85] bestimmten Dissoziationsgrad des 2,2-wertigen Salzes gilt:

$$\alpha = \frac{A}{133,06 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1} - 343,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1} (\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3)^{1/2}}$$

Die hiernach berechneten Werte für α zeigt die dritte Spalte. In der letzten finden wir die Werte für *pK'*, wenn *K'* die Gleichgewichtskonstante nach [10.86] darstellt (ohne die Korrektur durch das Quadrat des Aktivitätskoeffizienten; *pK* = −log *K*). Selbst in so verdünnten Lösungen ist offensichtlich eine beträchtliche Assoziation der Ionen zu beobachten.

<i>c</i> /10 ^{−4} mol dm ^{−3}	<i>A</i> /10 ^{−4} m ² Ω ^{−1} val ^{−1}	α	<i>pK'</i>
1,6196	127,31	0,9891	2,141
3,2672	124,27	0,9791	2,125
5,3847	121,34	0,9689	2,090
8,5946	117,85	0,9564	2,046
12,011	114,92	0,9459	2,003
16,759	111,61	0,9340	1,956

Tab. 10.8 Ionenassoziation in wäßrigen MgSO₄-Lösungen bei 298,15 K aus Leitfähigkeitsdaten.

Die Ionenassoziation müssen wir bei allen Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von Elektrolyten in Betracht ziehen. Dies gilt noch mehr für Lösemittel mit kleinerer Dielektrizitätskonstante. Viele spezifische Faktoren wie die Ionengröße, die Polarisierbarkeit und der Einfluß von Ionen auf die Wasserstruktur müssen unter Berücksichtigung der *pK*-Werte für die Ionenassoziation diskutiert werden. Es wäre also gleichermaßen bequem wie falsch, all diese spezifischen Ioneneffekte durch die Ionenstärke erklären zu wollen.

In konzentrierteren Lösungen finden wir eine Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit ähnlich der, die Abb. 10.13 für das Nitrat einer quartären Ammoniumbase zeigt. Das in solchen Kurven auftretende Minimum läßt sich durch die Theorie der Ionenassoziation erklären. Da die Ionenpaare insgesamt elektrisch neutral sind, tragen sie nicht zur molaren Leitfähigkeit bei; diese nimmt also mit zunehmender Bildung von Ionenpaaren ab. Bei noch höheren Konzentrationen bilden sich durch Anlagerung eines Kations oder Anions an schon bestehende Ionenpaare Tripelionen der folgenden Art: (+ − +) oder (− + −). Da diese Dreifachassoziate eine positive oder negative Überschußladung besitzen, tragen sie zur molaren Leitfähigkeit bei; diese steigt daher allmählich wieder an.

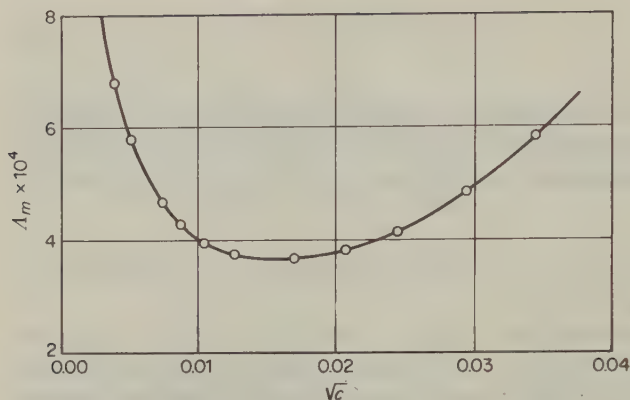


Abb. 10.13 Molare Leitfähigkeit von Tetraisoamylammoniumnitrat in wässrigem Dioxan.

29. Einfluß hoher Feldstärken und hoher Wechselfrequenzen auf die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Das OHMSche Gesetz in der Form

$$i = \kappa E$$

[10.87]

(i = Stromdichte in A m^{-2} , κ = spezifische Leitfähigkeit, E = elektrische Feldstärke) impliziert, daß κ eine Konstante ist und nicht von der Größe des elektrischen Felds E abhängt. Die früheren Messungen, die die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte bestätigten, wurden bei kleinen Feldstärken durchgeführt. WIEN zeigte dann 1927, daß Abweichungen vom Ohmschen Gesetz [10.87] bei Feldstärken in der Größenordnung von 10^7 V m^{-1} zu beobachten sind. Einige dieser Meßergebnisse zeigt Abb. 10.14a am Beispiel des MgSO_4 .

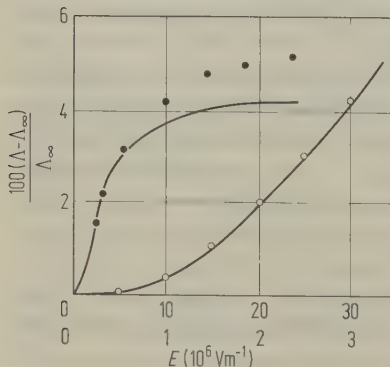
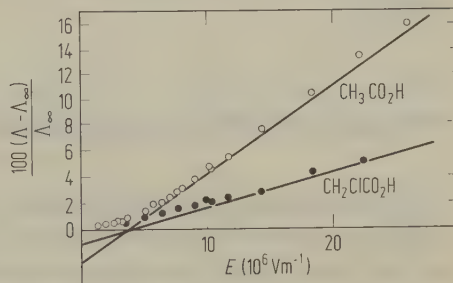


Abb. 10.14a Erster Wien-Effekt; Einfluß der elektrischen Feldstärke auf die Leitfähigkeit von MgSO_4 -Lösungen. o kleine Feldstärken; ● große Feldstärken. (Nach G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1972.)

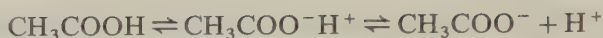
Ein solcher Feldstärkeeﬀekt kann leicht durch das Modell aus Zentralion mit Ionenwolke (Abb. 10.11) erklärt werden. Die Bewegung eines bestimmten Ions durch die Lösung folgt einem Zickzackweg ähnlich dem einer BROWNSchen Bewegung, der jedoch eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des angelegten Feldes überlagert ist. Nach jedem kleinen Sprung des Zentralions muß sich die Ionenwolke wieder ordnen; mit diesem Vorgang ist eine charakteristische Relaxationszeit in der Größenordnung von $(10^{-10}/cz)$ s verknüpft (298 K; Zahlenwert für c in mol dm^{-3}). Wenn das elektrische Feld hinreichend hoch ist, wird die Geschwindigkeitskomponente in Feldrichtung immer größer und übertrifft endlich die statistischen thermischen Geschwindigkeitskomponenten beträchtlich. Die Ionenwolke hängt also immer mehr zurück und kann sich endlich nicht mehr ausbilden: Das Zentralion wird aus seiner Ionenwolke gerissen. Dies gilt selbstverständlich für alle Ionen im System. Auf diese Weise verschwindet der Einfluß des Relaxations- und des electrophoretischen Effektes auf die Ionenbeweglichkeit; die beobachtete Leitfähigkeit κ steigt also stärker an, als nach dem OHMSchen Gesetz möglich wäre.

Eine Zunahme der Leitfähigkeit der Lösungen starker Elektrolyte beobachtet man auch bei einer Steigerung der Frequenz des Wechselfeldes ($> 10^6 \text{ s}^{-1}$). Dieser *Dispersionseﬀekt* wurde von DEBYE und FALKENHAGEN theoretisch gedeutet. Wegen des rasch wechselnden Feldes ändert jedes beliebig herausgegriffene Zentralion seine Bewegungsrichtung in so kurzer Zeit, daß die zugehörige Ionenwolke keine Asymmetrie und damit auch keinen Bremseﬀekt ausbilden kann. Der electrophoretische Eﬀekt bleibt jedoch erhalten; die Leitfähigkeit nimmt also nicht so deutlich zu wie bei hohen Feldstärken.

Abb. 10.14b Zweiter Wien-Eﬀekt; Einfluß der elektrischen Feldstärke auf die Dissoziation schwacher Elektrolyte. (Nach G. Kortüm, loc. cit.).



Ein zweiter Effekt hoher Feldstärke, die *Felddissoziation*, wurde ebenfalls von WIEN entdeckt. Hierunter versteht man die Zunahme des Dissoziationsgrades eines schwachen Elektrolyten in einem starken elektrischen Feld. Abb. 10.14b zeigt diesen Effekt am Beispiel der Essigsäure. Eine von ONSAGER 1934 durchgeführte theoretische Analyse wurde später (1968) von BASS erweitert und vereinfacht. Es wird angenommen, daß die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten in zwei Stufen stattfindet: (1) Aufbrechen der kovalenten Bindung unter Bildung eines BJERRUMSchen Ionenpaares, (2) Trennung dieses Ionenpaares. Dies läßt sich für die Essigsäure folgendermaßen formulieren:



Hohe Feldstärken werden erst beim zweiten Schritt wirksam. Onsager fand nun die folgende Beziehung für das Verhältnis der Dissoziationskonstanten eines schwachen 1,1-Elektrolyten einmal in Gegenwart und das andere Mal in Abwesenheit eines starken elektrischen Feldes:

$$\frac{K_E}{K_0} = (2/\pi)^{1/2} \cdot (8b)^{-3/4} \cdot \exp(8b)^{1/2}$$

Hierin ist

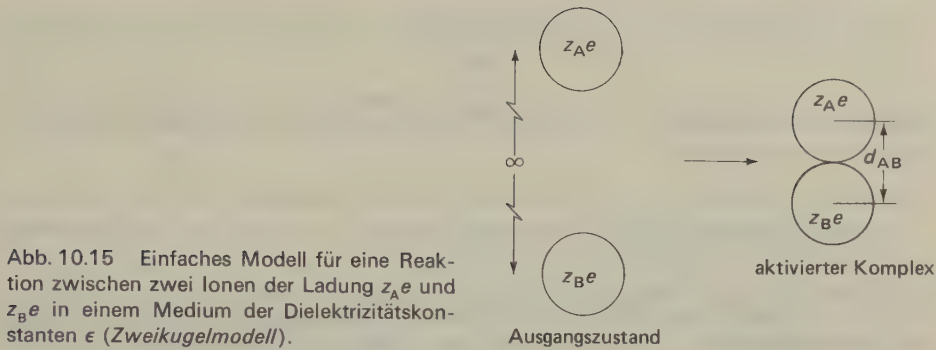
$$b = \frac{e^3 |E|}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon k^2 T^2} \quad [10.88]$$

Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als es einen nichtlinearen Feldeffekt auf die Dissoziationskonstante vorhersagt. Dies könnte die Grundlage wichtiger physiologischer Mechanismen sein, so z. B. der Auslösung elektrischer Impulse in Nervenfasern. Obwohl die Potentialdifferenz an einer ruhenden Nervenmembran nur etwa $7 \cdot 10^{-2}$ V beträgt, kann wegen der äußerst geringen Dicke der Membran von etwa $7 \cdot 10^{-9}$ m die effektive elektrische Feldstärke in der Größenordnung von 10^7 V m⁻¹ liegen; eine solche Feldstärke ist aber hinreichend groß für die Auslösung des WIENSchen Dissoziationseffekts in den Bestandteilen der Membran. Es wäre wirklich überraschend, wenn es sich erweisen würde, daß dieses esoterische elektrochemische Phänomen die Grundlage der Nervenleitung darstellte*.

30. Kinetik der Ionenreaktionen

Wir haben gesehen, daß elektrostatische Kräfte zwischen Ionen bestimmte Eigenschaften wie die Aktivitätskoeffizienten und Leitfähigkeiten in ionischen Lösungen stark beeinflussen. Es zeigt sich nun, daß diese Kräfte auch die Geschwindigkeitskonstanten bei Ionenreaktionen beeinflussen. Es ist zu erwarten, daß Reaktionen zwischen Ionen mit demselben Ladungsvorzeichen sehr viel langsamer sind als solche zwischen Ionen entgegengesetzter Ladung. Die Geschwindigkeit vergleichbarer Reaktionen zwischen ungeladenen Spezies oder zwischen Molekeln und Ionen müßten zwischen diesen beiden Extremen liegen. Bei Ionenreaktionen muß aber auch die Dielektrizitätskonstante des Mediums eine große Rolle spielen, da mit abnehmendem ϵ die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen zunehmen.

* L. BASS, W. J. MOORE in *Structural Chemistry and Molecular Biology*, Hrsg. A. RICH, N. DAVIDSON; W. H. Freeman, San Francisco 1968.



Ein einfaches theoretisches Modell (Abb. 10.15) erlaubt uns die Abschätzung der Größe einiger dieser elektrostatischen Effekte. Für die elektrostatische Kraft zwischen zwei Ionen mit den Ladungen $z_A e$ und $z_B e$, die sich in einem Abstand r voneinander befinden, gilt:

$$F = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2}$$

Um diesen Abstand um eine Strecke dr zu verringern, müssen wir die folgende Arbeit aufwenden:

$$dw = \frac{-z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2} dr$$

Um die zwei Ionen aus unendlicher Entfernung auf ihren Kollisionsabstand (Stoßdurchmesser) d_{AB} zu bringen, müssen wir den folgenden Betrag an elektrostatischer Arbeit aufwenden:

$$w = - \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2} dr = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon d_{AB}} \quad [10.89]$$

Um den Einfluß dieses Terms auf die Geschwindigkeitskonstante zu berechnen, benützen wir den Ausdruck [9.71] für die Geschwindigkeitskonstante aus der Theorie des Übergangszustandes:

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger können wir nun auffassen als die Summe aus einem nichtelektrostatischen und einem elektrostatischen Anteil, wobei der letztere durch [10.89] gegeben ist. Es ist also:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \Delta G_E^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \frac{z_A z_B e^2 L}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon d_{AB}}$$

Wenn wir diesen Ausdruck für ΔG^\ddagger in [9.71] einsetzen und anschließend logarithmieren, erhalten wir:

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon k T} \quad [10.90]$$

Nach dieser Beziehung sollte $\ln k_2$ eine lineare Funktion von $1/\varepsilon$ sein, wenn wir die Geschwindigkeiten derselben Reaktion in einer Reihe von Lösemitteln mit unterschiedlichem ε bestimmen. Die experimentellen Befunde stimmen mit dieser Vorhersage gut überein; erst bei kleinen Werten von ε tritt Ionenassoziation auf und führt zu einer Abweichung von diesem Gesetz.

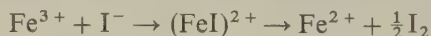
31. Der Einfluß von Salzen auf die Kinetik von Ionenreaktionen

Lange vor der Aufstellung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie leistete J. N. BRØNSTED Pionierarbeit über Salzeffekte bei Ionenreaktionen. Diese Untersuchungen stellen eine der frühesten Anwendungen der Hypothese eines aktivierten Komplexes auf die quantitative Interpretation von Reaktionsgeschwindigkeiten dar. Wir selbst wollen das Problem nach der Übergangstheorie formulieren.

Wir betrachten eine Reaktion zwischen zwei Ionen A^{z_A} und B^{z_B} ; hierin sind z_A und z_B die Ionenladungen. Diese Reaktion soll über einen aktivierten Komplex $(AB)^{z_A+z_B}$ verlaufen:



Ein Beispiel hierfür ist die folgende Reaktion:



Von diesem Komplex wird angenommen, daß er im Gleichgewicht mit den reagierenden Stoffen steht. Da wir es hier jedoch mit Ionen zu tun haben, müssen wir die Gleichgewichtskonstante durch Aktivitäten ausdrücken:

$$K^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{c^\ddagger}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$$

Hierin bedeuten a und γ die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Reaktionsteilnehmer. Für die Konzentration des aktivierten Komplexes gilt: $c^\ddagger = c_A c_B K^\ddagger \cdot (\gamma_A \gamma_B) / \gamma^\ddagger$. Nach [9.63] und [9.69] gilt für die Reak-

tionsgeschwindigkeit $-(dc_A/dt) = k_2 c_A c_B = (kT/h) c^\ddagger$. Für unseren Fall gilt daher:

$$k_2 = \frac{kT}{h} K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad [10.91]$$

Die Terme mit den Aktivitätskoeffizienten lassen sich bei verdünnten Lösungen nach der Debye-Hückelschen Theorie bestimmen. Für eine wäßrige Lösung bei 298 K gilt nach [10.81] $\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 I^{1/2}$. Wenn wir [10.91] dekadisch logarithmieren und die Debye-Hückelschen Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten einsetzen, dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} \log k_2 &= \log \frac{kT}{h} K^\ddagger + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \\ &= B + [-0,509 z_A^2 - 0,509 z_B^2 + 0,509 (z_A + z_B)^2] I^{1/2} \\ &= B + 1,018 z_A z_B I^{1/2} \end{aligned} \quad [10.92]$$

Hierin ist

$$B = \log \left(\frac{kT}{h} \right) K^\ddagger$$

Die BRØNSTEDSche Gleichung [10.92] sagt voraus, daß $\log k_2$ proportional der Quadratwurzel der Ionenstärke ist. Für eine wäßrige Lösung bei 298 K ist die Steigung dieser Geraden nahezu gleich $z_A z_B$, also gleich dem Produkt der Ionenladungen. Wir können uns nun drei besondere Fälle vorstellen:

1. Wenn z_A und z_B dasselbe Vorzeichen haben, ist $z_A z_B$ positiv, und die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Ionenstärke zu.
2. Wenn z_A und z_B verschiedene Vorzeichen haben, ist $z_A z_B$ negativ, und die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Ionenstärke ab.
3. Wenn einer der Reaktionsteilnehmer ungeladen ist, dann ist $z_A z_B$ null, und die Geschwindigkeitskonstante ist unabhängig von der Ionenstärke.

Diese theoretischen Schlußfolgerungen ließen sich durch eine Anzahl von Experimenten bestätigen. Einige Beispiele zeigt Abb. 10.16. Die Änderung von k_2 mit I nennt man den *primären kinetischen Salzeffekt*. Die Ionenstärke I berechnen wir aus $\frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$; die Summierung erstreckt sich dabei über alle Ionenarten in der Lösung, also nicht nur auf die reagierenden Ionen.

Noch frühere Arbeiten über Ionenreaktionen sind von geringem Wert, da die Ursachen für den Salzeffekt nicht verstanden wurden. Um zuverlässige Werte bei Ionenreaktionen zu bekommen, setzt man heute dem reagierenden System oft einen beträchtlichen Überschuß eines inerten Salzes, z. B. NaCl, zu. Auf diese Weise ist die Ionenstärke im System während der gesamten Reaktion praktisch konstant. Enthält das System lediglich die reagierenden Ionen, dann ändert sich während der Reaktion die Ionenstärke meist beträchtlich; im selben Maße ändert sich auch die Geschwindigkeits-»Konstante«.

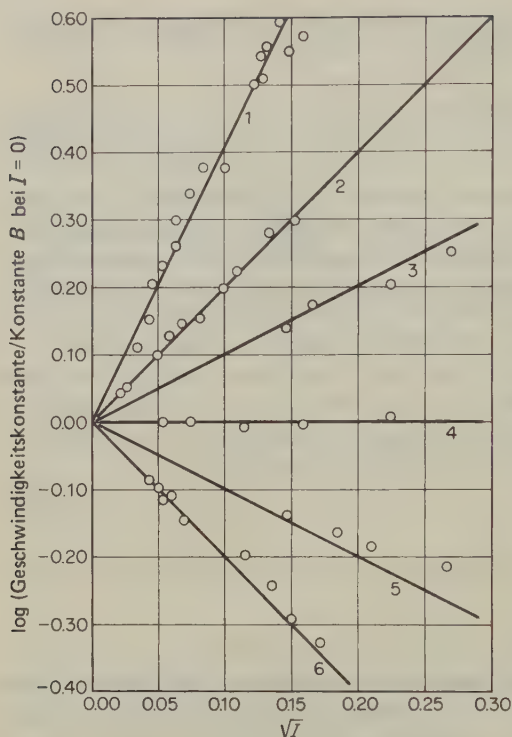
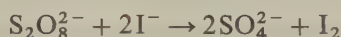


Abb. 10.16

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke im System. Die Kreise geben die experimentellen Werte wieder, die Geraden wurden nach [10.77] berechnet.

- (1) $2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{HgBr}_2$
- (2) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$
- (3) $[\text{NO}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5]^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- (4) Rohrzuckerinversion
- (5) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$
- (6) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{Br}^-$

Die Brønstedtsche Gleichung wurde durch zahlreiche Experimente bestätigt. Einige Beispiele zeigt Abb. 10.16. Wir müssen uns jedoch darüber im klaren sein, daß die Brønstedtsche Gleichung nicht mehr erfüllt sein kann, wenn die Ionenkonzentrationen wesentlich über dem Geltungsbereich der Debye-Hückel-Theorie liegen. So ist es in konzentrierteren Lösungen nicht möglich, alle Salzeffekte in einem einfachen Faktor für die Ionenstärke zusammenzufassen. Spezifische Wechselwirkungen zwischen den Ionen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeiten. So gehorcht z. B. die Größe des Salzeffektes bei der folgenden Reaktion



für ein gegebenes System der Brønstedtschen Gleichung. Er ist aber stark abhängig von der Art des Kations, wobei der Effekt mit der Größe des Kations abnimmt: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Experimentelle Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Salzeffekt bei Reaktionen zwischen Ionen desselben Vorzeichens überwiegend durch die Konzentrationen und Ladungen jener zugesetzten Ionen bestimmt wird, deren Ladungsvorzeichen dem der reagierenden Ionen entgegengesetzt ist.

Es sei zum Schluß noch erwähnt, daß Ionenassoziationen die Geschwindigkeit von

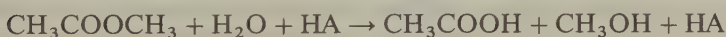
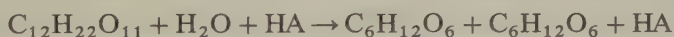
Ionenreaktionen stark beeinflussen, insbesondere, wenn multivalente Ionen zugegen sind, sei es als Reaktanden oder als scheinbar unbeteiligte »Zuschauer«.

32. Säure-Base-Katalyse (acidalkalische Katalyse)

Zu den interessantesten Beispielen für Homogenkatalyse gehören Reaktionen, die durch Säuren oder Basen katalysiert werden. Diese »acidalkalische« Katalyse ist von größter Bedeutung, da sie die Geschwindigkeiten nicht nur einer großen Zahl organischer Reaktionen, sondern auch vieler physiologischer Prozesse steuert; viele Enzyme sind Säure-Base-Katalysatoren.

Die frühesten Untersuchungen auf diesem Gebiet stammen von KIRCHHOFF (Aci-dolyse von Stärke zu Glucose, 1812) und THENARD (Zersetzung von Wasserstoff-peroxid in alkalischen Lösungen, 1818). Später folgten die klassischen Unter-suchungen von WILHELMY über die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker unter dem Einfluß von Säuren (1850). Die durch Säuren oder Basen katalysierte Esterhydrolyse wurde in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts eingehend stu-di-ert. Dies hatte unter anderem zur Folge, daß man die katalytische Aktivität einer Säure bei solchen Reaktionen als Maß für die Stärke der Säure benützte (ARRHENIUS und OSTWALD).

Tab. 10.9 zeigt einige der Ergebnisse von Ostwald über die Rohrzuckerinversion und die Hydrolyse des Methylacetats. Wenn wir die verwendete Säure mit HA symbolisieren, verlaufen diese Reaktionen nach folgendem Schema:



Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt $(dx/dt) = k'[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]$. Da das Wasser in einem großen Überschuß vorhanden ist, können wir seine Kon-zentration als konstant ansehen. Es ist dann $dx/dt = k'' [\text{HA}] [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$. Die *katalytische Konstante* k'' von Salzsäure wurde willkürlich gleich 100 gesetzt. Tab. 10.9 zeigt die relativen Werte von k'' für einige andere starke und schwache Säuren.

Ostwald und Arrhenius zeigten, daß die katalytische Konstante einer Säure proportional der Äquivalentleitfähigkeit dieser Säure ist. Sie schlossen hieraus, daß der aktive Katalysator lediglich das Wasserstoffion ist, während die Natur des Anions keine Rolle spielt. Bei anderen Reaktionen war es jedoch notwendig, den Einfluß der OH^- -Ionen und ebenso die Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion (k_0) in Betracht zu ziehen. Dies führte zu einer Gleichung mit drei Termen für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante: $k_2 = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$. In wäßrigen Lösungen ist $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ und damit

$$k_2 = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \frac{k_{\text{OH}^-} \cdot K_w}{[\text{H}^+]} \quad [10.93]$$

Säure	Relative Leitfähigkeit	k'' (Ester)	k'' (Zucker)
HCl	100	100	100
HBr	101	98	111
HNO ₃	99,6	92	100
H ₂ SO ₄	65,1	73,9	73,2
CCl ₃ COOH	62,3	68,2	75,4
CHCl ₂ COOH	25,3	23,0	27,1
HCOOH	1,67	1,31	1,53
CH ₃ COOH	0,424	0,345	0,400

Tab. 10.9 Katalytische Konstanten verschiedener Säuren nach OSTWALD (HCl = 100).

K_w hat bei Zimmertemperatur den Wert von 10^{-14} (mol dm⁻³)²; in 0,1 n Säuren ist $[\text{OH}^-] \approx 10^{-13}$ mol dm⁻³, in 0,1 n Basen $[\text{OH}^-] \approx 10^{-1}$ mol dm⁻³. Wenn man von einer verdünnten Säure zu einer verdünnten Base geht, überspringt man rund 12 Zahnerpotenzen für $[\text{OH}^-]$ und $[\text{H}^+]$. In verdünnten Säuren können wir daher die Katalyse durch OH^- und in verdünnten Basen die Katalyse durch H^+ vernachlässigen – es sei denn, wir hätten den äußerst unwahrscheinlichen Fall, daß sich die katalytischen Konstanten für H^+ und OH^- um einen Faktor von rund 10^{10} unterschieden. Durch Messungen in sauren und basischen Lösungen können wir daher gewöhnlich die Werte für k_{H^+} und k_{OH^-} getrennt bestimmen.

Wenn $k_{\text{H}^+} = k_{\text{OH}^-}$ ist, beobachten wir am Neutralpunkt ein Minimum der gesamten Reaktionsgeschwindigkeit. Ist entweder k_{H^+} oder k_{OH^-} sehr klein, dann steigen die Werte für k auf der jeweiligen Seite des Neutralpunktes praktisch nicht an. Diese und andere pH-Funktionen der Geschwindigkeitskonstanten zeigt Abb. 10.17 für verschiedene relative Werte von k_0 , k_{H^+} und k_{OH^-} .

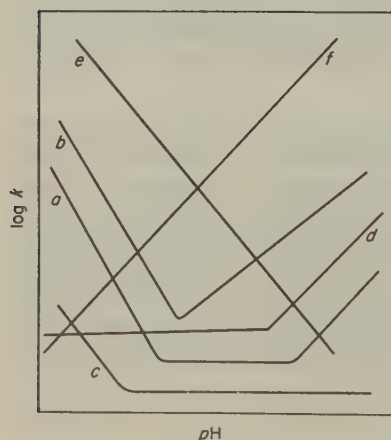


Abb. 10.17

Einfluß des pH-Wertes auf Geschwindigkeitskonstanten (acidalkalische Katalyse).

Wichtige experimentelle Beispiele für acidalkalische Katalyse sind*:

- (a) Die Mutarotation der Glucose.
- (b) Hydrolyse von Amidin, γ -Lactonen und Estern; Halogenierung von Ketonen.
- (c) Hydrolyse von Alkylorthoacetaten.
- (d) Hydrolyse von β -Lactonen, Zersetzung des Nitramids, Halogenierung von Nitroparaffinen.
- (e) Inversion von Zuckern, Hydrolyse des Diazoessigesters und von Acetalen.
- (f) Depolymerisation des Diacetonalkohols, Zersetzung des Nitrosoacetonamins.

33. Allgemeine Gesichtspunkte der Säure-Base-Katalyse

Im vorhergehenden Abschnitt beschäftigten wir uns mit dem unmittelbaren Einfluß der Ionenstärke auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen (Salzeffekt). Es gibt nun noch einen indirekten Einfluß der Ionenstärke, der bei katalysierten Reaktionen von Bedeutung ist. In Lösungen schwacher Säuren und Basen können zugesetzte Salze, auch wenn sie kein gemeinsames Ion mit der Säure oder der Base haben, die H^+ - oder OH^- -Ionenkonzentration durch ihren Einfluß auf die Aktivitätskoeffizienten ändern. Für die Dissoziation einer schwachen Säure HA gilt:

$$K = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

Irgendeine Änderung in der Ionenstärke der Lösung beeinflusst die γ -Terme und damit die Konzentration an H^+ -Ionen. Wenn also irgendeine Reaktion durch H^+ oder OH^- katalysiert wird, hängt ihre Geschwindigkeit von der Ionenstärke der Lösung ab; dieses Phänomen nennt man den *sekundären kinetischen Salzeffekt*. Von dem primären Effekt unterscheidet er sich dadurch, daß er auf die *Geschwindigkeitskonstante* selbst keinen Einfluß hat. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß der Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante aus der wahren H^+ - oder OH^- -Konzentration berechnet wurde.

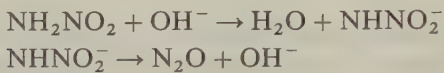
Die breitere Definition von Säuren und Basen nach BRØNSTED und LOWRY impliziert, daß nicht nur H^+ - oder OH^- -Ionen, sondern auch die undissoziierten Säuren und Basen wirksame Katalysatoren sein sollten. Das wesentliche Merkmal der Säurekatalyse ist ja die Übertragung eines Protons von der Säure auf das Substrat. In analoger Weise ist die Basenkatalyse durch die Übertragung eines Protons vom Substrat auf die Base gekennzeichnet. In der Nomenklatur nach Brønsted-Lowry wirkt das Substrat bei der Säurekatalyse als Base oder bei der basischen Katalyse als Säure. Die Säure-Base-Katalyse könnte man also einfach

* A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33 (1927) 322;

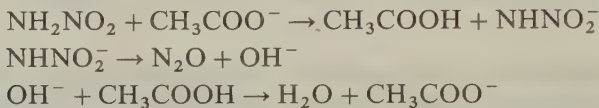
R. P. BELL, Acid-Base Catalysis, Oxford Univ. Press, New York 1941, und The Proton in Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca 1959.

als Protonkatalyse bezeichnen. In wäßriger Lösung wirkt das einfach hydratisierte Proton, das H_3O^+ -Ion, als Protonenüberträger.

Als Beispiel wollen wir die Hydrolyse des Nitramids betrachten. Diese Verbindung zerfällt unter dem Einfluß basischer Katalysatoren in Wasser und Distickstoffoxid:



Als Katalysatoren können nicht nur das Hydroxidion, sondern auch andere Basen wie z. B. das Acetation wirken:



Für die in Gegenwart verschiedener Basen B gemessene Reaktionsgeschwindigkeit gilt stets $v = k_B [\text{B}] [\text{NH}_2\text{NO}_2]$. Brønsted fand die folgende Beziehung zwischen der katalytischen Konstante k_B und der Dissoziationskonstante K_b der Base:

$$k_B = CK_b^\beta \quad [10.94]$$

oder

$$\log k_B = \log C + \beta \log K_b$$

Hierin sind C und β Konstanten, die für Basen eines bestimmten Ladungstyps charakteristisch sind. Je stärker eine Base ist, um so größer ist ihre katalytische Konstante. (Für mehrsaurige Basen muß eine Korrektur durchgeführt werden.) Abb. 10.18 zeigt, daß die für den Zerfall des Nitramids gefundenen Werte in guter Übereinstimmung mit der Brønsted-Gleichung stehen [10.94].

Die Hydrolyse des Nitramids ist ein Beispiel für die *allgemeine Basenkatalyse*. Andere Reaktionen sind charakteristisch für die *allgemeine Säurekatalyse*, die einem Gesetz analog [10.94] gehorcht: $k_A = C' K_a^\alpha$. Schließlich gibt es einige Reaktionen, die im sauren und im basischen Bereich der jeweiligen Beziehung für die allgemein saure oder basische Katalyse gehorchen.

Da ein Lösemittel wie Wasser sowohl als Säure wie auch als Base reagieren kann, wirkt es oft selbst als Katalysator. Was man früher für eine unkatalysierte Reaktion hielt mit einer Geschwindigkeitskonstante k_0 wie in [10.93], ist in den meisten Fällen eine durch das Lösemittel katalysierte Reaktion, wobei dieses als Säure oder als Base wirkt.

Die Brønsted-Gleichung ist ein besonderer Fall einer allgemeineren Regel, die als die *lineare Beziehung der freien Enthalpie* bekannt geworden ist. Diese Beziehung zeigt eine lineare Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger von der freien Reaktionsenthalpie ΔG^\ominus an. Bei einer homologen Reihe von Reaktionen

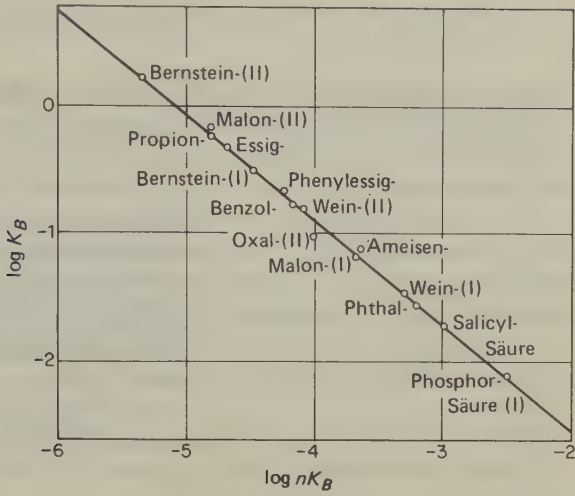
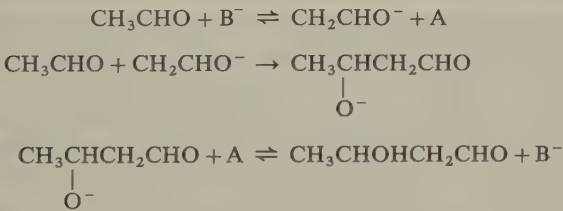


Abb. 10.18 Allgemeine Basenkatalyse des Nitramidzerfalls.

können wir erwarten, daß mit zunehmender freier Enthalpie ΔG^\ominus der Reaktion auch die Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen als ΔG^\ddagger , zunimmt. Die Brønsted-Gleichung ist äquivalent dem folgenden Ausdruck:

$$\Delta G^\ddagger = \beta \Delta G^\ominus + C$$

Jede Säure-Base-Katalyse bedarf der Vermittlung sowohl einer Säure als auch einer Base. Wenn aber *ein* Reaktionsschritt eine Geschwindigkeitskonstante hat, die sehr viel kleiner ist als die Geschwindigkeitskonstanten der anderen Reaktionsschritte, kann die Kinetik der Gesamtreaktion den Eindruck einer nur durch Säure oder nur durch Base katalysierten Reaktion erwecken, je nachdem, welche Spezies die langsame Reaktion katalysiert. Ein Beispiel hierfür ist die basenkatalysierte Aldolkondensation des Acetaldehyds, die nach dem folgenden Mechanismus verläuft:



Der erste Schritt ist sehr viel langsamer als die beiden folgenden, so daß die Gesamtreaktion den Eindruck einer basenkatalysierten Reaktion erweckt.

11. Kapitel

Grenzflächen

Der Körper eines Einhorns ist völlig frei von Gift und stößt alles Giftige ab. Wenn man eine lebende Spinne in einen Ring setzt, der von einem Hautstreifen des Einhorns gebildet wird, dann kommt die Spinne nicht aus diesem Kreis heraus. Wenn dieser Ring aber aus irgendeinem giftigen Stoff gebildet wird, kann die Spinne die Linie ohne Schwierigkeit überschreiten, denn sie entspricht ihrer eigenen Natur.

BASILIVS VALENTINVS

(*Currus Triumphalis Antimonii*, Hrsg. J. THÖLDE, 1604)

Wenn man den Sehnerv eines Salamanders durchschneidet, sprießen aus dem Stumpf neue Nervenfasern und finden ihren Weg zurück ins Gehirn. Auf diese Weise werden die alten Verbindungen wieder hergestellt, und das Tier kann wieder normal sehen. Hierzu müssen Tausende definierter Kontakte geschlossen werden, und dies ist nur möglich durch spezifische Wirkungen zwischen den Enden der Nervenfasern und bestimmten Zelloberflächen im Gehirn. Eine solche Wiederherstellung von Nervenverbindungen wurde bei vielen Wechselwarmblütern beobachtet, nicht jedoch bei Säugetieren. Dies ist nur eins von vielen Beispielen für wichtige Grenzflächenphänomene in lebenden Organismen; das Verständnis der physikalischen Chemie von Grenzflächen ist entscheidend für den Fortschritt in der Molekularbiologie.

Bei der Deutung von Grenzflächenphänomenen besteht das allgemeine theoretische Problem ähnlich wie bei der Theorie von Lösungen in der Berechnung der Eigenschaften des Systems aus den Elektronenstrukturen und den sich hieraus ergebenden Wechselwirkungen der Molekeln. Dies ist schon schwierig genug bei homogenen Lösungen; bei der Betrachtung von Oberflächen und Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen Phasen bekommen wir es noch mit weiteren Schwierigkeiten zu tun. Im 6. Kapitel hatten wir eine Phase definiert als einen Teil eines Systems, der »durch und durch homogen« ist. Trotzdem ist es falsch zu sagen, daß die Materie im Innern einer Phase denselben Bedingungen unterworfen sei wie in der Grenzfläche oder in der Nähe der Grenzfläche. So befinden sich die Molekeln oder Atome in der Oberfläche einer Flüssigkeit unter dem Einfluß einer nach innen gerichteten Kraft, der Oberflächenspannung. Ähnliches gilt für die Grenzflächen in flüssigen Mehrphasensystemen. In Abwesenheit äußerer Kräfte verkleinern sich die Ober- und Grenzflächen von Flüssigkeiten so lange, bis A/V einen Minimalwert erreicht hat. Flüssigkeitströpfchen in Emulsionen oder Flüssigkeiten im schwerelosen Raum nehmen also Kugelgestalt an. Aus diesen Betrachtungen sehen wir, daß wir zur Entwicklung einer thermodynamischen und statistischen Theorie der Grenzflächen eine Anzahl neuer Zustandsvariablen einführen müssen.

1. Oberflächen- oder Grenzflächenspannung*

Das in Abb. 11.1 a gezeigte System ist eine Flüssigkeit, die mit ihrem eigenen Dampf in Kontakt steht. Um die Grenzfläche zu vergrößern, muß man Molekeln aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche bringen; es muß also Arbeit gegen die Kohäsionskräfte in der Flüssigkeit verrichtet werden. Hieraus folgt, daß die molare freie Energie der Teilchen in der Oberfläche größer ist als die im Innern der Flüssigkeit. THOMAS YOUNG zeigte 1805, daß die mechanischen Eigenschaften einer Oberfläche mit denen einer hypothetischen Membran verglichen werden können, die über irgendeine Oberfläche gebreitet ist. Diese Membran soll sich in einem Spannungszustand befinden. Die (mechanische) *Spannung* hat wie der *Druck* die Dimension einer Kraft je Flächeneinheit; die *Oberflächenspannung* hingegen ist eine *Kraft je Längeneinheit*.

Der Vektor der Oberflächenspannung liegt in der jeweiligen Oberfläche; die Oberflächenspannung wirkt jedem Versuch entgegen, diese Oberfläche zu vergrößern.

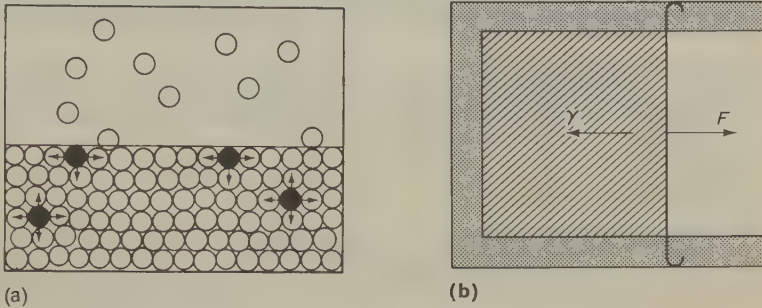


Abb. 11.1 (a) Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf. Um Molekeln aus dem Innern der Flüssigkeit an die Grenzfläche zu bringen, muß Arbeit verrichtet werden. (b) Blick auf die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf. Um die Grenzfläche zu vergrößern, muß Arbeit gegen die Grenzflächenspannung verrichtet werden.

Die Grenzfläche zwischen zwei Phasen α und β muß eine definierte Dicke besitzen; auf dem Wege senkrecht durch diese Grenzfläche müssen sich die Eigenschaften von α nach β oder umgekehrt ändern. YOUNG konnte nun zeigen, daß sich die mechanischen Eigenschaften einer solchen Grenzfläche modellmäßig durch die einer ausgedehnten Membran unmeßbar kleiner Dicke beschreiben lassen. Den Ort dieser Fläche, die die beiden Bereiche trennt, nennt man die *Spannungsfläche*. Es kann streng bewiesen werden, daß die theoretisch abgeleiteten Eigenschaften dieser Grenzschicht die Lage der Spannungsfläche und den Wert der Grenzflächenspannung in dieser Fläche eindeutig festlegen.

* Es hat sich eingebürgert, die Fläche zwischen unterschiedlichen kondensierten Phasen als *Grenzfläche* und die zwischen kondensierter und Gasphase als *Oberfläche* zu bezeichnen. Oberflächen stellen natürlich ebenfalls Grenzflächen dar.

2. Die Gleichung von YOUNG und LAPLACE

Die Einführung des Begriffs der Grenzflächenspannung war eine jener großartigen Vereinfachungen, die den Weg für die weitere Entwicklung eines wissenschaftlichen Gebietes frei machen. Mit diesem Konzept konnten YOUNG und später, unabhängig von ihm, LAPLACE die Bedingungen für mechanisches Gleichgewicht an einer allgemeinen gekrümmten Grenzfläche zwischen zwei Phasen ableiten. Abb. 11.2 symbolisiert eine Kugelfläche mit einem Grenzflächenradius r . Wir betrachten ein Flächenelement $d\mathcal{A}$ der Grenzfläche und die auf dieses Element wirkenden Kräfte. Der Druck (Kraft je Flächeneinheit) am Flächenelement $d\mathcal{A}$ betrage $P'' - P'$; an $d\mathcal{A}$ wirkt daher eine Kraft $(P'' - P')d\mathcal{A}$. Die Kraftkomponente in der z -Richtung ist $(P'' - P')d\mathcal{A} \cos \alpha = (P'' - P')d\mathcal{A}'$. Wenn wir diese z -Komponente der Kraft über die gesamte Kugelfläche summieren, erhalten wir $(P'' - P')\pi a^2$. Die Grenzflächenspannung γ übt eine Kraft γdl auf jedes Längenelement dl des Umfanges an der Basis der Kugelfläche aus; die Komponente dieser Kraft entlang der Linie CZ ist $-\gamma \cos \beta dl$. Die gesamte Kraft F in der Richtung CZ ist $-\gamma \cos \beta (2\pi a)$; da $\cos \beta = a/r$ ist, gilt auch $F = -2\gamma a^2/r$. Da das System symmetrisch zur Achse CZ ist, muß die Summe aller Kräfte, die senk-

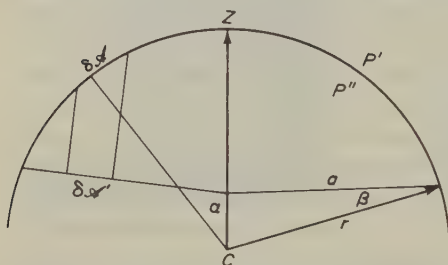


Abb. 11.2 Ableitung der Gleichung von Young und Laplace.

recht auf CZ stehen, gleich null sein. Aus dieser mechanischen Gleichgewichtsbedingung folgt, daß sich auch die z -Komponenten gegenseitig aufheben; es ist also

$$(P'' - P')\pi a^2 - (2\pi\gamma a^2/r) = 0$$

Hieraus erhalten wir die Gleichung von YOUNG und LAPLACE für eine Kugeloberfläche:

$$P'' - P' = 2\gamma/r \quad [11.1]$$

Diese Gleichung besagt, daß durch die Grenzflächenspannung in einer Kugelfläche mit dem Radius r ein mechanisches Gleichgewicht zwischen zwei Flüssigkeiten aufrechterhalten wird, die unter den Drücken P'' und P' stehen. (Hierbei wollen wir beachten, daß sich die Flüssigkeit auf der konkaven Seite der Grenzfläche

unter einem Druck P'' befindet, der größer ist als der Druck P' auf der konvexen Seite der Grenzfläche.) Für den Fall einer ebenen Grenzfläche ist der Radius der Grenzfläche unendlich und die Gleichgewichtsbedingung ist $P'' = P'$. Eine allgemeine Grenzfläche können wir an jedem Punkt durch zwei Krümmungsradien r_1 und r_2 charakterisieren; für diesen Fall erhält die Gleichung von YOUNG und LAPLACE die Form:

$$P'' - P' = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad [11.2]$$

Als Anwendungsbeispiel für [11.1] wollen wir einen Quecksilbertropfen mit $r = 10^{-4}$ m betrachten. Für die Grenzfläche zwischen Quecksilber und Luft gilt

$$\gamma = 0,476 \text{ N m}^{-1} \text{ bei } 293 \text{ K.}$$

Es ist daher:

$$P'' - P' = \frac{2 \cdot 0,476}{10^{-4}} \text{ Pa} = 9,52 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Dies ist der Unterschied im hydrostatischen Druck an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Luft; mit dem Dampfdruck des Quecksilbers hat dieser nichts zu tun.

3. Mechanische Arbeit in einem Kapillarsystem

Abb. 11.3 zeigt schematisch eine Anordnung aus zwei Zylindern, die durch eine Kapillare verbunden sind und jeweils einen beweglichen Kolben besitzen. Durch Verschieben des kleinen Kolbens im linken Zylinder kann man sowohl das Volumen als auch die Grenzfläche im rechten System verändern. Dieses enthält eine

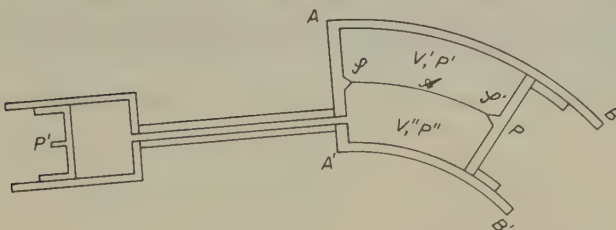


Abb. 11.3 Mechanische Arbeit, die von einem Kapillarsystem verrichtet wird: Im rechten Kolben befindet sich unter der Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ eine Flüssigkeit, darüber der Dampf der Flüssigkeit. Am Kolben P wirken die Grenzflächen- und der hydrostatische Druck.

Flüssigkeit vom Volumen V'' unter dem Druck P'' , die durch die Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ von ihrem Dampf getrennt ist; dieser nimmt unter dem Druck P' ein Volumen V' ein. Wir wollen nun den linken Kolben so bewegen, daß der rechte Kolben ein wenig zurückgedrückt wird. Wenn sich bei diesem Vorgang die Grenzfläche um den Betrag $d\mathcal{A}$ verändert, dann gilt für die am System verrichtete Arbeit:

$$dw = -P'dV' - P''dV'' + \gamma d\mathcal{A} \quad [11.3]$$

Diese Gleichung ist ein allgemeiner Ausdruck für die mechanische Arbeit, die an einem Kapillarsystem verrichtet wird. Wenn das Grenzflächenmodell einem realen System mechanisch äquivalent sein soll, kann die Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ nicht willkürlich gewählt werden, sondern muß gleich der YOUNG'schen Spannungsfläche sein. Die an einer ebenen Grenzfläche verrichtete Arbeit ist jedoch unabhängig von deren Ort, so daß [11.3] für irgendeine willkürlich definierte ebene Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ gültig sein würde.

Wenn wir den I. Hauptsatz der Thermodynamik auf ein System mit der Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ anwenden, wird aus [11.3]:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - P'dV' - P''dV'' + \gamma d\mathcal{A} \quad [11.4]$$

Mit $dA = dU - TdS - SdT$ erhalten wir aus [11.4]:

$$dA = -SdT - P'dV' - P''dV'' + \gamma d\mathcal{A} \quad [11.5]$$

Mit $dG = dA + VdP + PdV$ wird schließlich:

$$dG = -SdT + V'dP' + V''dP'' + \gamma d\mathcal{A} \quad [11.6]$$

Unter isothermen und isobaren Bedingungen ist demnach:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,P} = \gamma \quad [11.7]$$

Diese Gleichung besagt, daß die Grenzflächenspannung gleich der partiellen Ableitung der GIBB'schen freien Energie nach der Größe der Grenzfläche ist (T und P konstant). (Diese Oberflächenfunktion der GIBB'schen freien Energie ist im übrigen nicht gleich der freien Energie je Flächeneinheit, wie manchmal irrtümlicherweise festgestellt wird).

4. Kapillareffekte

Unsere erste Begegnung mit Kapillarphänomenen haben wir als Säuglinge in der Wanne, wenn wir feststellen, daß sich der Waschlapfen mit Wasser vollsaugt, nicht jedoch die Plastikente. In der Schule lernen wir dann, daß Wasser in engen

Röhrchen emporsteigt, daß dies von der »Kapillarwirkung« herrühre, welche eine Konsequenz der Anziehungskraft der festen Oberfläche für die Flüssigkeitsmolekeln sei.

Dies ist qualitativ richtig; wir können aber das Ansteigen oder Abfallen von Flüssigkeiten in Kapillarröhren und die hierauf beruhende Messung der Grenzflächen-spannung auch quantitativ mit der grundlegenden Gl. [11.2] behandeln. Ob wir eine Kapillaraszension (Wasser in einer Glaskapillare) oder eine Kapillardepression (Quecksilber) beobachten, hängt von der relativen Größe der Kohäsionskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekeln untereinander und den Adhäsionskräften zwischen Flüssigkeit und Rohrwandung ab. Durch diese Kräfte wird auch der Kontaktwinkel θ festgelegt, den die Flüssigkeitsoberfläche mit der Wandung bildet (Abb. 11.4). Wenn dieser Winkel $< 90^\circ$ ist, sprechen wir von einer benetzenden Flüssigkeit, und es bildet sich ein konkaver Meniskus; zu einem Kontaktwinkel $> 90^\circ$ gehören ein konvexer Meniskus und eine Kapillardepression. Bei der Ausbildung eines konkaven Meniskus übertrifft der Druck P'' unter dem Meniskus den Druck P' über dem Meniskus (für eine ebene Grenzfläche ist $P'' = P'$). Die Flüssigkeit steigt daher im Kapillarrohr an, bis das Gewicht der Flüssigkeitssäule gerade der Druckdifferenz $P'' - P'$ entspricht. Die Flüssigkeitssäule dient uns als Manometer für die Messung der Druckdifferenz am gekrümmten Meniskus.

Abb. 11.4 zeigt eine zylindrische Röhre, deren Radius r so klein ist, daß wir die Oberfläche des Meniskus als Ausschnitt einer Kugeloberfläche vom Radius R ansehen können. Es ist $\cos \theta = r/R$, nach [11.1] muß also sein $P'' - P' = \Delta P = (2\gamma \cos \theta)/r$. Wenn h die Kapillaraszension, ϱ und ϱ_0 die Dichten von Flüssigkeit

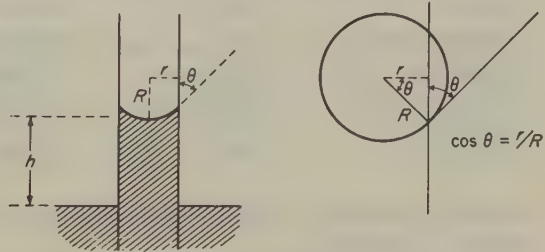


Abb. 11.4 Kapillaraszension einer benetzenden Flüssigkeit

und Gas sind, dann ist das Gewicht der zylindrischen Flüssigkeitssäule $\pi r^2 g h (\varrho - \varrho_0)$; hierin ist g die Schwerkraftbeschleunigung. Die den Druckausgleich schaffende Kraft je Flächeneinheit ist $gh(\varrho - \varrho_0)$; es ist also $\frac{2\gamma \cos \theta}{r} = gh(\varrho - \varrho_0)$ und

$$\gamma = \frac{1}{2} g h (\varrho - \varrho_0) \frac{r}{\cos \theta} \quad [11.8]$$

Bei dieser Gleichung ist das Gewicht der Flüssigkeit über dem Minimum des Meniskus noch nicht berücksichtigt worden. In erster Näherung stellt der Meniskus eine Halbkugel vom Radius r und vom Volumen $\frac{2}{3} \pi r^3$ dar; für das zu berück-

sichtigende Flüssigkeitsvolumen gilt also $V = \pi r^3 - \frac{2}{3} \pi r^3 = \frac{1}{3} \pi r^3$; mit dieser Korrektur erhalten wir nun für die Grenzflächenspannung:

$$\gamma = \frac{g(\varrho - \varrho_0)r}{2\cos\theta} \left(h + \frac{r}{3} \right) \quad [11.9]$$

Bei weiten Kapillaren ist die Annahme einer halbkugeligen Form für den Meniskus nicht mehr genau genug; um dies zu berücksichtigen, wurden Korrekturkurven und tabellierte Korrekturfaktoren berechnet. Berücksichtigt man all die notwendigen Korrekturen, dann erhält man nach der Methode der Kapillaraszension oder Kapillardepression wohl die genauesten Werte für die Grenzflächenspannung; die Abweichungen betragen etwa $2:10^4$. Andere Methoden wie die des maximalen Bläschendruckes, des Tröpfchengewichts oder die Ringmethode von DU NOÛY werden in der Spezialliteratur beschrieben*.

Um uns eine Vorstellung von der Größe der Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten gegen Luft machen zu können, wurden in Tab. 11.1 einige charakteristische Werte zusammengestellt. Flüssigkeiten mit starken Kohäsionskräften zeigen auch eine ungewöhnlich hohe Oberflächenspannung. Ein wichtiges theoretisches Problem ist die Berechnung der Oberflächenspannung direkt aus der grundlegenden Theorie der zwischenmolekularen Kräfte. Die besten Ergebnisse lassen sich mit verflüssigten inerten Gasen erhalten.

A) Oberflächenspannung reiner Stoffe bei 293 K in mNm^{-1} ($= \text{dyn cm}^{-1}$)

Isopentan	13,72	Ethyliodid	29,9
Nickeltetracarbonyl	14,6	Benzol	28,86
Diethylether	17,10	Tetrachlorkohlenstoff	26,66
n-Hexan	18,43	Methyliodid	50,76
Ethylmercaptan	21,82	Schwefelkohlenstoff	32,33
Ethylbromid	24,16	Wasser	72,75

B) Oberflächenspannung von flüssigen Metallen und Salzschnmelzen
in mNm^{-1} ($= \text{dyn cm}^{-1}$)

K			K		
		γ			γ
Ag	1243	800	AgCl	725	126
Au	1343	1000	NaF	1283	260
Cu	1403	1100	NaCl	1273	98
Hg	273	470	NaBr	1273	88

Tab. 11.1 Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.

* Zum Beispiel durch A. W. ADAMSON, *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, New York 1968.

5. Erhöhter Dampfdruck kleiner Tröpfchen, die KELVINSche Gleichung

Eine der interessantesten Konsequenzen der Grenzflächenspannung ist die Tatsache, daß der Dampfdruck über einer Flüssigkeit mit abnehmendem Krümmungsradius der Tröpfchen zunimmt. Dies wurde aus theoretischen Überlegungen zuerst von WILLIAM THOMSON (KELVIN) abgeleitet.

Wir betrachten einen kugelförmigen Tropfen einer reinen Flüssigkeit, die mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht; der Radius des Tropfens betrage r . Nach [11.1] ist die Bedingung für mechanisches Gleichgewicht:

$$dP'' - dP' = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad [11.10]$$

Für das thermodynamische Gleichgewicht zwischen flüssiger und Gasphase gilt:

$$\mu_g = \mu_l \quad \text{oder} \quad d\mu_g = d\mu_l$$

Es ist $d\mu = -SdT + VdP$; bei konstanter Temperatur gilt daher $V_g dP' = V_l dP''$. Wenn wir diese Beziehung in [11.10] einsetzen, erhalten wir:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \left(\frac{V_g - V_l}{V_l}\right) dP' \quad [11.11]$$

Wenn wir das Molvolumen V_l^m der Flüssigkeit gegenüber dem Molvolumen V_g^m des Gases vernachlässigen, gilt unter der Voraussetzung, daß sich das Gas ideal verhält: $V_g^m = RT/P'$. Dies können wir in [11.11] einsetzen und erhalten

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{RT}{V_g^m} \frac{dP'}{P'}$$

Wenn wir das Molvolumen V_g^m als konstant ansehen, können wir diese Funktion zwischen der Krümmung 0 ($1/r = 0$) und der Krümmung $1/r$ integrieren. Die zugehörigen Dampfdrücke sind $P' = P_0$ (normaler Dampfdruck über einer ebenen Grenzfläche) und P (bei einer Krümmung $1/r$). Hierbei erhalten wir die KELVINSche Gleichung:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma}{r} \frac{V_l^m}{RT} = \frac{2M\gamma}{RT\varrho r} \quad [11.12]$$

Hierin ist $V_l^m = M/\varrho$, wobei M die Molmasse und ϱ die Dichte der Flüssigkeit ist. Eine ähnliche Gleichung können wir für die Löslichkeit kleiner Teilchen ableiten, indem wir uns der Beziehung zwischen Dampfdruck und Löslichkeit bedienen, die wir in Abschnitt 7-5 entwickelt hatten.

Die Anwendung [11.12] auf Wassertropfchen liefert uns die folgenden berechneten Druckverhältnisse (293 K, $P_0 = 2333$ Pa).

$r(\mu\text{m})$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
P/P_0	1,001	1,011	1,114	2,95

Diese Forderungen der KELVINSchen Gleichung ließen sich experimentell bestätigen. Es kann also kein Zweifel daran bestehen, daß kleine Flüssigkeitstropfchen einen höheren Dampfdruck haben als größere, zusammenhängende Flüssigkeitsmengen. Ebenso haben feinverteilte Festkörper eine größere Löslichkeit als große Kristalle.

Diese Ergebnisse führten zu der ziemlich kuriosen Frage, wie eigentlich neue Phasen jemals entstehen können. Um uns dieses Problem zu verdeutlichen, wollen wir uns einen Behälter vorstellen, der mit Wasserdampf nahe dem Sättigungsdruck gefüllt ist. Wenn wir nun Behälter samt Wasserdampf plötzlich abkühlen, z. B. durch eine adiabatische Expansion wie in der WILSONschen Nebelkammer, dann entsteht eine Übersättigung mit Wasserdampf. Dieser Zustand ist metastabil, da der Partialdruck in der Gasphase höher ist, als er bei dieser Temperatur über der flüssigen Phase wäre; es müßte also Kondensation eintreten. Ein vernünftiges molekulares Modell des Kondensationsvorganges würde darin bestehen, daß zwei oder drei Wassermolekeln zusammenstoßen und ein Mikrotropfchen bilden. Dieses »Kondensationsembryo« wächst dann durch die Aufnahme weiterer Wassermolekeln heran, die das Mikrotropfchen zufällig treffen. Nun können wir nach der KELVINSchen Gleichung leicht berechnen, daß unser winziges Tröpfchen mit seinem Durchmesser $< 10^{-3} \mu\text{m}$ einen Dampfdruck hat, der ein Mehrfaches so hoch ist wie der Dampfdruck über einer größeren Flüssigkeitsmenge. Wenn wir also den Zustand unseres Systems nach der adiabatischen Expansion betrachten und uns auf den Partialdruck über unseren »Kondensationsembryos« beziehen, dann ist die Gasphase durchaus nicht übersättigt. Wenn sich diese »Embryos« also überhaupt bilden, sollten sie unverzüglich wieder verdampfen, und die Bildung einer neuen Phase beim Gleichgewichtsdruck oder sogar bei mäßig höheren Drücken sollte unmöglich sein.

Diesem Dilemma können wir auf zwei Weisen entgehen. Zunächst einmal kennen wir die statistische Basis des II. Hauptsatzes der Thermodynamik. In jedem System, das sich im Gleichgewichtszustand befindet, gibt es Fluktuationen bestimmter Systemparameter um die Gleichgewichtswerte. Wenn das System also nur wenige Molekeln enthält, können diese Fluktuationen groß werden (5. Kapitel). Nun gibt es immer eine reale Chance, daß bei einer solchen Fluktuation der Keim einer neuen Phase gebildet wird, wenngleich diese nur eine kurze Lebenszeit hätte. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Fluktuation ist $e^{-\Delta S/k}$, wobei ΔS die Abweichung der Entropie von ihrem Gleichgewichtswert ist. Diesen auf der statistischen Fluktuation beruhenden Mechanismus nennen wir *spontane Keimbildung*. In vielen Fällen ist allerdings die Wahrscheinlichkeit $e^{-\Delta S/k}$ sehr klein, und es ist dann sehr viel wahrscheinlicher, daß irgendwelche Staubteilchen als Keime für die Kondensation in übersättigten Dämpfen oder Lösungen dienen.

6. Die Oberflächenspannung von Lösungen

Jeder reine, flüssige Stoff, der im Gleichgewicht mit seinem Dampf steht, besitzt bei einer gegebenen Temperatur eine charakteristische Oberflächenspannung. Entsprechendes gilt für die Grenzfläche zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten. Der Wert dieser Ober- oder Grenzflächenspannung wird durch gelöste Stoffe mehr oder minder stark beeinflusst. Wenn wir zunächst Wasser betrachten, finden wir, daß bestimmte Stoffe wie anorganische Elektrolyte, Salze organischer Säuren mit kleinem organischem Rest oder auch stark hydrophile Stoffe wie Zucker oder Glycerin die Oberflächenspannung nur wenig beeinflussen; man nennt sie *kapillar-inaktiv*. Im Gegensatz hierzu senken schon geringe Konzentrationen an langkettigen aliphatischen Säuren oder Alkoholen die Oberflächenspannung des Wassers beträchtlich; man nennt solche Stoffe *kapillaraktiv* oder *oberflächenaktiv*. In jüngerer Zeit hat sich für die letztere Gruppe von Stoffen die Bezeichnung *Tenside* durchgesetzt (v. *tensus*, lat., gespannt). Tenside haben eine außerordentliche technische Bedeutung als Wasch- und Reinigungsmittel sowie als Emulgatoren und Dispergatoren gefunden. Zu den oberflächenaktivsten Tensiden gehören die Salze perfluorierter Fettsäuren; sie senken die Oberflächenspannung des Wassers auf rund 1/10 des ursprünglichen Wertes.

Alle stark grenzflächenaktiven Stoffe zeigen eine Besonderheit in ihrer chemischen Struktur: Sie besitzen einen stark hydrophilen »Kopf« (Hydroxyl, Carboxyl, Carb-

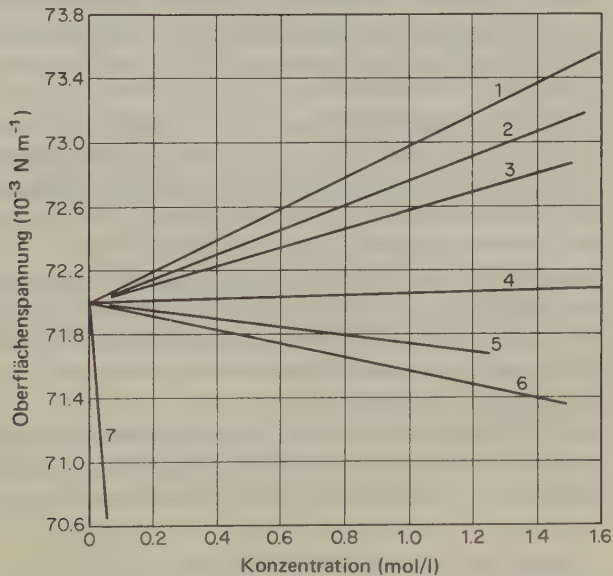


Abb. 11.5 Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Aminosäuren bei 298 K. (1) Glycin, (2) β -Alanin, (3) α -Alanin, (4) β -Aminobuttersäure, (5) ϵ -Aminocapronsäure, (6) 1-Aminobuttersäure, (7) 1-Aminocapronsäure.

oxylat, Sulfonat usw.) und einen langen, hydrophoben »Schwanz« (meist Alkylkette). Dieses Strukturmerkmal führt uns zum Wesen der Oberflächenwirksamkeit. Kohlenwasserstoffreste hätten im Innern einer wäßrigen Lösung einen Zustand hoher freier Energie, es bedarf also nur eines geringen Arbeitsbetrages, um sie aus dem Innern an die Oberfläche zu bringen. Umgekehrt neigen hydrophile Stoffe dazu, sich mit einer Wasserhülle zu umgeben. Je stärker hydrophil sie sind, um so dicker ist diese Wasserhülle und um so mehr Arbeit müssen wir aufwenden, um diese polaren Molekeln in die Grenzfläche zu bringen. Polare Stoffe neigen sogar dazu, Wassermolekeln ins Innere der Lösung zu ziehen; sie erhöhen also die Oberflächenspannung um einen gewissen (nicht sehr großen) Betrag. Wenn nun eine Molekel einen hydrophilen Kopf und einen hydrophoben Schwanz besitzt, kann die wäßrige Lösung einer solchen Molekelart ein Minimum der freien Energie nur dann erreichen, wenn sich die Molekeln in der Nähe der Oberfläche so orientieren, daß die hydrophilen Köpfe ins Innere der Lösung ragen, die hydrophoben Schwänze hingegen in die Grenzschicht streben und dort eine neue Oberfläche bilden. Tab. 11.1 zeigt, daß die Oberflächenspannung aliphatischer Kohlenwasserstoffe nur $1/4$ bis $1/5$ der Oberflächenspannung des Wassers beträgt. Die »neue Oberfläche« der Lösung eines oberflächenaktiven Stoffes hat also eine niedrigere Oberflächenspannung als das reine Lösemittel, ganz gleich, ob die Oberfläche völlig oder nur unvollständig mit den Molekeln des betreffenden Stoffes belegt ist. Ausgeprägte Tenside zeigen schon bei geringen Konzentrationen eine starke Grenzflächenwirkung. Mit steigender Konzentration an Tensid wird oft ein eigentümliches Phänomen beobachtet. Von einer gewissen Konzentration an nimmt die Oberflächenspannung nicht weiter ab; gleichzeitig lassen sich durch Röntgenkleinwinkelstreuung oder bei geeigneter Präparation auch elektronenmikroskopisch kleine Assoziate nachweisen, die man *Micellen* nennt. Diese bestehen aus einer Anzahl von Tensidmolekeln, die sich angesichts der bedeckten Oberfläche nicht anders zu helfen wußten, als sich in der Art einer Wagenburg zusammenzulagern: hydrophile Köpfe nach außen, hydrophobe Schwänze nach innen. Diese Micellen spielen wegen ihrer Fähigkeit, hydrophobe Monomere aufnehmen zu können, bei der Emulsionspolymerisation eine große Rolle.

Ein eigentümliches Grenzflächenphänomen ist zu beobachten, wenn man die wäßrige Lösung eines Tensids, z. B. einer Seife, mit einer unpolaren Flüssigkeit, z. B. Benzol, überschichtet. Die lipophile Grenzschicht der wäßrigen Lösung wird nun in die organische Phase hineingezogen, so daß die Oberflächenspannung der wäßrigen Phase wieder erhöht wird.

Abb. 11.5 zeigt Beispiele der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung für Lösungen verschiedener Aminosäuren. Diese Werte demonstrieren den Einfluß der zunehmenden Länge des hydrophoben Restes.

7. Thermodynamik von Grenzflächen; die GIBBSsche Adsorptionsisotherme

Um die Oberflächeneigenschaften von Lösungen quantitativ diskutieren zu können, folgen wir der eleganten thermodynamischen Behandlung von Grenzflächen nach J. WILLARD GIBBS.

Abb. 11.6 zeigt schematisch ein System aus zwei Phasen α und β , die durch eine Grenzschicht getrennt sind. Die genauen Abmessungen dieser Grenzschicht wäh-

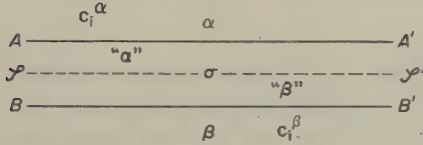


Abb. 11.6 System aus zwei Phasen α und β , fiktiver Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ und einer Grenzschicht $AA'BB'$

len wir willkürlich durch die Festlegung der Begrenzungsflächen AA' und BB' . Wir legen diese Flächen aber so, daß die folgenden Bedingungen erfüllt sind: Die Eigenschaften der beiden Phasen α und β sollen homogen sein bis zu den Flächen AA' und BB' ; insbesondere soll die Konzentration irgendeiner Komponente i in der Phase α bis zur Fläche AA' einheitlich c_i^α und die in β bis zur Fläche BB' einheitlich c_i^β betragen. Innerhalb der Grenzschicht ändern sich die Eigenschaften des Systems kontinuierlich von denen der reinen Phase α bis zu denen der reinen Phase β . Wegen der kurzen Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte beträgt die Dicke der Grenzschicht gewöhnlich nicht mehr als einige Molekeldurchmesser.

Die Phasen α und β können nun willkürlich durch eine Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ innerhalb der Grenzschicht und parallel zu den Flächen AA' und BB' getrennt werden. Solch eine Fläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ stellt eine streng zweidimensionale *Grenzflächenphase* dar; sie wird durch ein hochgestelltes σ charakterisiert. Die Fläche dieser Phase bezeichnen wir mit \mathcal{A} .

Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Masse gilt für die Gesamtmenge an Komponente i im System:

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma \quad [11.13]$$

In Konzentrationen ausgedrückt, lautet diese Beziehung:

$$n_i^\alpha = c_i^\alpha V^\alpha \quad \text{und} \quad n_i^\beta = c_i^\beta V^\beta$$

Wir definieren also n_i^α und n_i^β durch die Konvention, daß die Zusammensetzung der homogenen Phasen konstant sei bis genau zur Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$. Zugleich muß im System die Masse von i (n_i in [11.13]) konstant sein; der Zahlenwert für n_i^σ kann daher positiv oder negativ sein.

GIBBS definierte die Menge an Mol der Komponenten i , die in der Grenzschicht

gegenüber der mittleren Konzentration c_i in einer der beiden Phasen überwiegen oder fehlen, in folgender Weise:

$$\Gamma_i = n_i^\sigma / \mathcal{A} \quad [11.14]$$

Diese Größe hat die Dimension einer Flächenkonzentration (Menge je Flächeneinheit); sie kann entweder positiv (Adsorption) oder negativ (negative Adsorption) sein, je nach dem Vorzeichen von n_i^σ .

Wir können mit [11.13] oder [11.14] auch andere extensive Variable des Systems definieren. So gilt für die

$$\text{Grenzflächenenergie: } U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta$$

und für die

$$\text{Grenzflächenentropie: } S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta$$

Bis hierher konnten wir die Lage der Grenzfläche im System noch frei wählen. Um jedoch die mechanischen Eigenschaften unseres gedachten Modellsystems mit denen eines realen Systems in Übereinstimmung zu bringen, müssen wir die Teilung der beiden Phasen genau an der im Abschnitt 11-1 definierten Spannungsfläche durchführen. Bei einer ebenen Grenzfläche hängt jedoch die zur Vergrößerung der Oberfläche notwendige Arbeit nicht von der Lage der Spannungsfläche ab; wir können daher die GIBBSSche Grenzfläche $\mathcal{S}\mathcal{S}'$ beliebig legen.

Nach [11.7], [6.4] und [11.13] gilt für die GIBBSSche Grenzflächenfunktion:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma d\mathcal{A} + \sum \mu_i dn_i^\sigma \quad [11.15]$$

Im Gleichgewicht muß sein $\mu_i^\sigma = \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Bei konstanter Temperatur gilt daher:

$$dG^\sigma = \gamma d\mathcal{A} + \sum \mu_i dn_i^\sigma \quad [11.16]$$

Wenn wir diesen Ausdruck bei konstantem γ und μ_i integrieren (oder das EULERsche Theorem anwenden, S. 272), erhalten wir:

$$G^\sigma = \gamma \mathcal{A} + \sum \mu_i n_i^\sigma$$

Durch Differentiation dieses Ausdrucks,

$$dG^\sigma = \gamma d\mathcal{A} + \mathcal{A} d\gamma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i, \quad [11.17]$$

und durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für dG^σ (Kombination von [11.17] mit [11.16]) erhalten wir:

$$\sum n_i^\sigma d\mu_i + \mathcal{A} d\gamma = 0 \quad [11.18]$$

(Die hier gegebene Ableitung ist ähnlicher der, die uns zu der Gleichung von GIBBS-DUHEM geführt hat; s. S. 272f.). Wenn wir diese Beziehung durch \mathcal{A} dividieren und die Größe Γ_i aus [11.14] einsetzen, erhalten wir die wichtige GIBBSsche Gleichung für die Grenzflächenspannung:

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad [11.19]$$

Die explizite Form dieser Gleichung für eine Lösung aus zwei Komponenten lautet:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad [11.20]$$

Beim ersten Blick scheint es, als ob wir mit der GIBBSschen Gleichung die Adsorption jeder Komponente in der Grenzschicht aus der Änderung der Oberflächenspannung mit der Zusammensetzung der Lösung erhalten könnten, so z. B. aus [11.20]:

$$\Gamma_1 = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu_2}$$

Dies gelingt allerdings nicht, da wir ja μ_1 und μ_2 nicht unabhängig voneinander verändern können. Wenn die Grenzfläche nichtplanar wäre, hätten wir in der Tat einen weiteren Freiheitsgrad, nämlich die Krümmung der Grenzfläche; mit planaren Grenzflächen können wir jedoch die absolute Adsorption Γ_i aus der GIBBSschen Gleichung nicht bestimmen.

8. Relative Adsorptionen

GIBBS umging die Schwierigkeit der Bestimmung absoluter Adsorptionen, indem er relative Adsorptionen einführte. Hierzu wird die Grenzfläche in Abb. 11.6 so gelegt, daß die Adsorption einer Komponente (z. B. der Komponente 1) null ist. Die Adsorption $\Gamma_{i,1}$ aller anderen Komponenten $i \neq 1$ an dieser Grenzfläche beziehen wir nun auf die Adsorption der Komponente 1. Da $\Gamma_{1,1} = 0$ ist, erhalten wir aus [11.20]:

$$d\gamma = -\Gamma_{2,1} d\mu_2$$

oder

$$\Gamma_{2,1} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T \quad [11.21]$$

Diese Gleichung nennt man die GIBBSsche *Adsorptionsisotherme* (für relative

Adsorptionen). Für eine durch die Beziehung $\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln c_2$ definierte ideale Lösung gilt:

$$\Gamma_{2,1} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_2} \right)_T \quad [11.22]$$

Ein Beispiel für die Anwendung dieser Gleichung ist die Behandlung der Werte für die Oberflächenspannung von Mischungen aus Ethanol (2) und Wasser (1) bei 298 K. Wenn sich der Dampf, in dem das Ethanol einen Partialdruck P_2 besitzt, wie ein ideales Gas verhält, ist $\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln P_2$; aus [11.22] wird dann:

$$\Gamma_{2,1} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln P_2} \right) \quad [11.22a]$$

Wenn wir γ gegen $\ln P_2$ abtragen und die Steigung der Geraden bestimmen, erhalten wir die in den letzten beiden Spalten von Tab. 11.2 gezeigten Werte für $\Gamma_{2,1}$.

Zur experimentellen Nachprüfung der GIBBSSchen Adsorptionsisothermen wurden verschiedene Methoden entwickelt. Eine der ersten war die von J. W. MCBAIN, der ein sehr rasch arbeitendes Mikrotom konstruierte, mit dem man die Oberflächenschicht einer Lösung in einer Dicke von etwa 0,05 mm abheben und in ein Probenröhrchen transportieren konnte. Durch die Analyse der gesammelten Fraktionen konnte MCBAIN Werte von $\Gamma_{2,1}$ aus der Beziehung

Molenbruch X_2 des Ethanol	Partialdruck / Pa		Oberflächen- spannung γ mN m^{-1}	$-\text{d}\gamma/\text{d} \ln P_2$	Oberflächenadsorption $\Gamma_{2,1}$	
	H_2O P_1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ P_2			mmol m^{-2}	Molekeln nm^{-2}
0	3166	0	72,2	0,0	0	0,0
0,1	2893	2375	36,4	15,6	63	3,8
0,2	2720	3573	29,7	16,0	64,5	3,9
0,3	2586	4160	27,6	14,6	59	3,6
0,4	2446	4560	26,35	12,6	51	3,1
0,5	2306	4920	25,4	10,5	42,5	2,6
0,6	2106	5346	24,6	8,45	34	2,06
0,7	1773	5853	23,85	7,15	29	1,75
0,8	1333	6439	23,2	6,2	25	1,50
0,9	733	7106	22,6	5,45	22	1,33
1,0	0	7866	22,0	5,2	21	1,27

Tab. 11.2 Dampfdruck und Oberflächenspannung von Ethanol-Wasser-Gemischen sowie die nach [11.22a] berechneten Werte für die GIBBSSche Oberflächenadsorption (Grenzflächenkonzentration) des Ethanol in der Oberfläche der Lösungen* (293,7 K).

* E. A. GUGGENHEIM, N. K. ADAM, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 139 (1933) 231.

$$\Gamma_{2,1} = \frac{m_1}{\mathcal{A}} \left(\frac{m_2}{m_1} - \frac{c'_2}{c'_1} \right)$$

bestimmen. Hierin bedeuten m_2/m_1 das Verhältnis der Massen von gelöstem Stoff und Lösemittel in der Oberflächenschicht und c'_2/c'_1 das Verhältnis ihrer Konzentrationen (in Masse je Volumeneinheit) im Innern der Lösung. Eine andere Methode beruht auf der Verwendung eines radioaktiv markierten Solvendums, das β -Strahlung von geringer Reichweite aussendet. Durch all diese Methoden konnten Adsorptionen bestimmt werden, die in guter Übereinstimmung mit den nach GIBBS berechneten Werten stehen.

9. Unlösliche Oberflächenfilme

Im Jahre 1765 beobachtete BENJAMIN FRANKLIN die Ausbreitung von Öl auf der Oberfläche des Teiches bei Clapham Common; anschließend berechnete er für die Dicke der dünnstmöglichen Schicht einen Wert von (umgerechnet in moderne Einheiten) 2,5 nm. Viel später beobachteten POCKELS und RAYLEIGH die Ausbreitung schwerlöslicher flüssiger Stoffe auf Wasser unter Bildung von *unimolekularen Schichten*. Hierunter versteht man Grenzsichten, die aus genau einer dichtgepackten Molekelschicht bestehen.

Im Jahr 1917 publizierte LANGMUIR eine Methode zur direkten Messung des *Oberflächendruckes*, den Oberflächenfilme auf Flüssigkeiten ausüben. Die Ver-

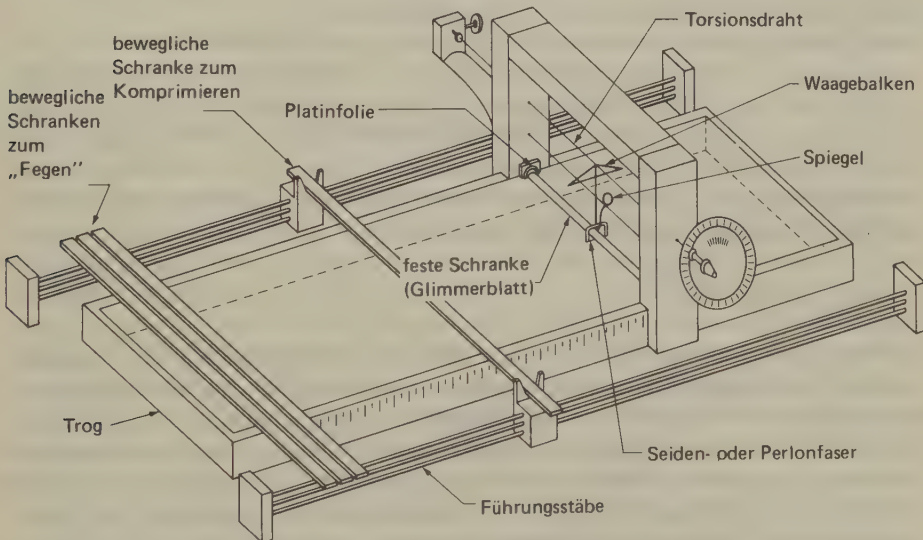


Abb. 11.7 Moderne Ausführung der Langmuir'schen Waage.

suchsanordnung besteht im wesentlichen aus einem schon von AGNES POCKELS entwickelten, flachen Glastrog, der für die quantitative Messung des Ausbreitungsdruckes von Oberflächenfilmen weiterentwickelt wurde (LANGMUIR-Waage, Abb. 11.7). Der Trog wird mit reinem Wasser bis zum Rand gefüllt; die Wasseroberfläche wird auf der einen Seite durch eine feste und auf der anderen Seite durch eine bewegliche Schranke begrenzt. Die feste Schranke, die z. B. aus einem Glimmerstreifen oder aus paraffiniertem Papier bestehen kann, schwimmt auf der Wasseroberfläche, gehalten von einem Torsionsdraht. An beiden Enden dieser Schranke befinden sich Streifen von Platinfolie oder paraffinierte Fäden, die auf der Wasseroberfläche liegen und die Enden der Schranke mit den Seiten des Troges verbinden; auf diese Weise wird ein Lecken des Oberflächenfilms durch die Seiten der Schranke hindurch vermieden. Die bewegliche Schranke ruht auf den Seiten des Troges, liegt aber ebenfalls flach auf der Wasseroberfläche. Weitere bewegliche Schranken werden zum »Sauberefegen« der Oberfläche verwendet.

Zur Messung des Oberflächendruckes bringt man eine winzige Menge des unlöslichen Stoffes auf die reine Wasseroberfläche. Zur gleichmäßigeren Verteilung, insbesondere bei festen Stoffen, löst man die Probe zuvor in einem flüchtigen Lösemittel. So kann man einen Tropfen einer benzolischen Lösung von Stearinsäure auf die Wasseroberfläche bringen; das Benzol verdampft rasch und hinterläßt einen Film von Stearinsäure. Anschließend verschiebt man die bewegliche Schranke um definierte Strecken auf die feste Schranke zu. Letztere wird, da sie ja nicht fest verankert ist, bei jeder Verschiebung unter dem Druck des zweidimensionalen Oberflächenfilms etwas zurückgeschoben, kann jedoch durch Drehungen am Torsionsdraht wieder in ihre ursprüngliche Stellung gebracht werden. Die hierfür aufzuwendende Kraft kann an einer kalibrierten Kreisskala abgelesen werden. Wenn man diese Kraft durch die Breite der schwimmenden Schranke dividiert, erhält man die Kraft je Längeneinheit, den *Oberflächendruck*.

Diese Definition des Oberflächendruckes ist lediglich eine andere Weise, die Verringerung der Oberflächenspannung durch den Oberflächenfilm auszudrücken. Auf der einen Seite der Schranke haben wir eine reine Wasseroberfläche mit der Spannung γ_0 , auf der anderen Seite eine Wasseroberfläche, die bis zu einem gewissen Grad mit Stearinsäuremolekeln bedeckt ist; letztere hat die kleinere Oberflächenspannung γ . Der Oberflächendruck p ist gleich der Änderung der Oberflächenspannung mit umgekehrten Vorzeichen:

$$p = -\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma \quad [11.23]$$

Der Verlauf der mit der Filmwaage gemessenen p - \mathcal{A} -Isothermen (Abhängigkeit des Oberflächendruckes von der Größe der Oberfläche) hängt von der Natur der gespreiteten Substanz und von der gewählten Versuchstemperatur ab. Manchmal verhält sich der Oberflächenfilm wie ein zweidimensionales Gas, manchmal wie eine zweidimensionale Flüssigkeit oder ein Festkörper. Außerdem gibt es noch andere Arten von Monoschichten, für die es kein genaueres Analogon in der dreidimensionalen Welt gibt. Sie können jedoch als besondere Oberflächenphasen betrachtet werden, da sie sich durch charakteristische Unstetigkeitsstellen im

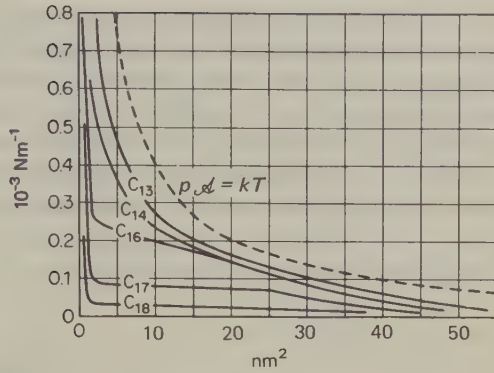


Abb. 11.8 Spannungs-Flächen-Diagramm (p - \mathcal{A} -Isothermen) bei niedriger Oberflächenbelegung für verschiedene geradkettige Fettsäuren auf Wasser.

p - \mathcal{A} -Diagramm verraten. Abb. 11.8 zeigt p - \mathcal{A} -Isothermen verschiedener Fettsäuren. Wenn sich ein Oberflächenfilm wie ein ideales zweidimensionales Gas verhält, können wir in Analogie zu der Beziehung für ein dreidimensionales ideales Gas, $PV = nRT$, schreiben:

$$p\mathcal{A} = n^{\sigma} RT \quad [11.24]$$

Wenn wir den Begriff der bei monomolekularer Belegung unbedeckten Fläche b^{σ} einführen – ein zweidimensionales Analogon des VAN-DER-WAALSSchen Covolumens b –, erhalten wir eine korrigierte Zustandsgleichung für das zweidimensionale Gas:

$$p(\mathcal{A} - n^{\sigma} b^{\sigma}) = n^{\sigma} RT \quad [11.25]$$

10. Struktur von Oberflächenfilmen

Die Form einer p - \mathcal{A} -Isotherme, die man beim Spreiten einer organischen Verbindung auf eine Wasseroberfläche beobachtet, hängt von der Struktur der Verbindung ab. Es ist jedoch nicht einfach, aus einer solchen Isotherme die genaue Konformation und die Packung der Molekeln in der Oberflächenschicht abzuleiten. Bei Molekeln mit polaren Endgruppen und langen Kohlenwasserstoffketten ragen die hydrophilen „Köpfe“ ins Wasser, die hydrophoben „Schwänze“ nach außen („Bürste“). Zu diesem Schluß kam LANGMUIR aufgrund seiner frühen Beobachtung, daß die von einer Molekel eingenommene Oberfläche für dichtgepackte Filme aller normalen Fettsäuren von C_{14} bis C_{18} gleich groß war, nämlich etwa $0,20 \text{ nm}^2$.

Abb. 11.9a zeigt die p - \mathcal{A} -Isothermen von Stearinsäure und n-Hexatriacontansäure ($C_{35}H_{71}COOH$) im Vergleich zu der von Isostearinsäure. Wenn man den steilen, linearen Abschnitt der p - \mathcal{A} -Kurve, der mit der Kompression einer dichtge-

packten Oberflächenschicht zusammenhängt, bis $p = 0$ extrapoliert, dann erhält man für die beiden geradkettigen Säuren als Schnittpunkt mit der Abszisse etwa denselben Flächenbedarf je Molekel ($0,20 \text{ nm}^2$). Dieser ist für die Säure mit einer einzelnen Verzweigung am Ende der Kohlenwasserstoffkette wesentlich größer (etwa $0,32 \text{ nm}^2$). Abb. 11.9b zeigt die Struktur dieser Molekeln in einer Orientierung zur Oberfläche, die bei der dichtesten Packung auftritt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse mit Tri-p-kresylphosphat gezeigt.

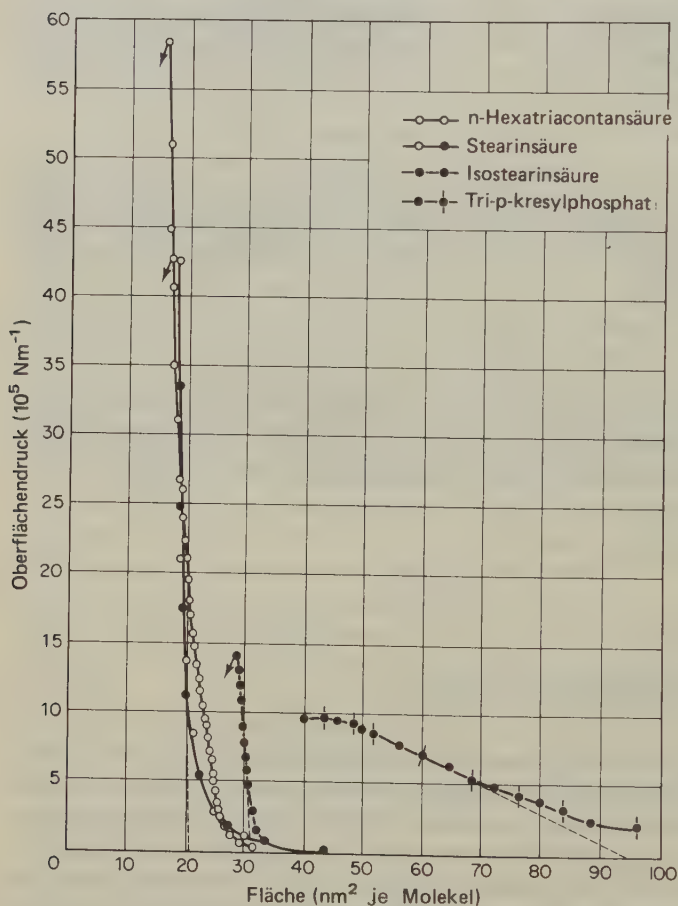


Abb. 11.9a Abhängigkeit des Oberflächendruckes von der Größe der Oberfläche für gespreitete Oberflächenfilme von 4 verschiedenen Stoffen. Die Grenzdrukke, bei denen sich die Molekeln übereinanderschieben, sind durch kleine Pfeile gekennzeichnet; der Schnittpunkt der gestrichelten Extrapolationsgeraden mit der Abszisse zeigt den Flächenbedarf für eine einzelne Molekel in der Oberfläche an. Je steiler die Kurve ist, um so geringer ist die Kompressibilität des Films. Ein Film aus Tri-p-kresylphosphat schiebt sich nicht plötzlich, sondern allmählich übereinander. [H. E. Ries, *Sci. Am.* 244, No. 3 (1961) 152; H. E. Ries, W. A. Kimball, *Proc. 2nd Int. Conf. Surface Activity*; Butterworth, London 1957.]

Diese monomolekularen Filmstrukturen sind mit den Strukturen von Seifenfilmen eng verwandt. Wenn eine Seifenlamelle immer dünner wird, verliert sie plötzlich ihre Interferenzfarben («schwarzer Film»). Die Grenzdicke für solche Lamellen aus einer Lösung von Natriumstearat beträgt 5,0 nm. Dies ist etwa die doppelte Länge der völlig gestreckten Molekel; als plausibelste Struktur des Filmes darf man eine doppelte Reihe von Molekeln annehmen, bei der die polaren Endgruppen, vermutlich über eine Wasserschicht, miteinander verknüpft sind, während die unpolaren Ketten nach außen schauen (Abb. 11.10a). Eine sehr interessante Anwendung der Untersuchungen an Oberflächenfilmen

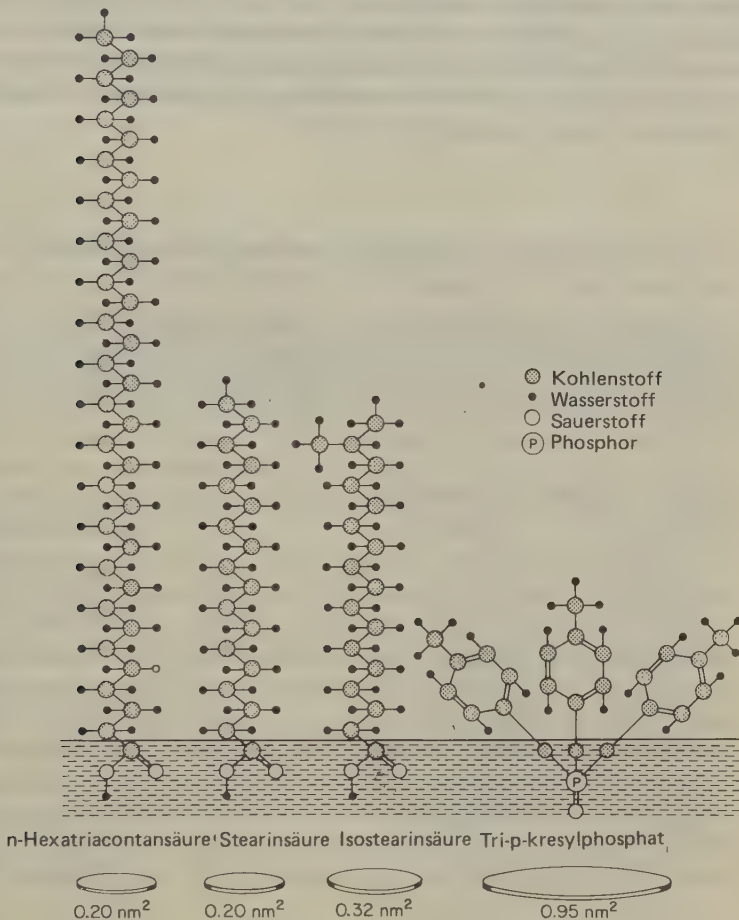


Abb. 11.9b Orientierung organischer Molekeln mit polarer Endgruppe und unpolarem Kohlenwasserstoffrest an einer Wasseroberfläche; letzterer ragt in die Luft. Die 4 Molekeln sind (von links nach rechts): n-Hexatriacontan, Stearinsäure, Isostearinsäure und Tri-p-kresylphosphat. Die von jeweils 1 Molekel eingenommene Fläche auf der Wasseroberfläche ist jeweils unter dem Molekelsymbol angegeben. (H. E. Ries, loc. cit.)

stammt von GORTER und GREDEL (1925). Diese Forscher fanden, daß die aus den Membranen roter Blutkörperchen extrahierten Lipide auf Wasser eine dichteste Schicht bilden, deren Dicke etwa halb so groß ist wie die der Membran selbst. Wenn wir mit LANGMUIR annehmen, daß diese Lipidschicht monomolekular ist, dann muß die Membran im wesentlichen aus einer Doppelschicht von Lipidmolekeln bestanden haben, wahrscheinlich mit irgendeinem Protein an beiden Oberflächen. Auf der Grundlage dieser Arbeit und mit Werten über die ungewöhnlich niedrige Oberflächenspannung von Membranen kamen DAVSON und DANIELLI 1943 zu einem Modell für die äußeren Membranen tierischer Zellen (Abb. 11.10 b). Dieses Modell fand die allgemeine Zustimmung der Biologen, wird gegenwärtig aber stark angegriffen, hauptsächlich wegen des elektronenmikroskopischen Befundes, daß die Mikrostruktur der Membranen auch dann noch erhalten bleibt, wenn die Hauptmenge der Lipide extrahiert worden war. Nach diesen neueren Untersuchungen bilden Membranproteine ein Raumnetz, in dessen Zwischenräumen die Lipide festgehalten werden.

11. Dynamische Eigenschaften von Grenzflächen

Wenn wir die Oberflächenspannung γ einer Lösung gleich nach dem Abheben der Oberflächenschicht (durch ein MCBAIN-Mikrotom) messen könnten, würden wir einen Wert finden, der sich vom Gleichgewichts- oder statischen Wert unterschei-

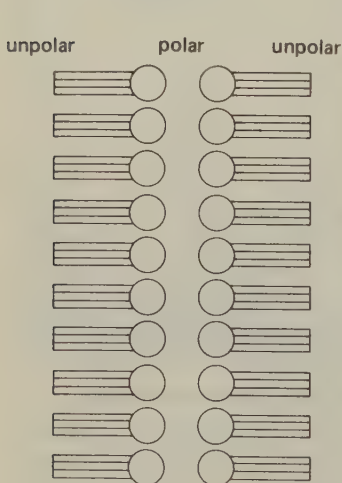


Abb. 11.10 a »Schwarzer« Seifenfilm minimaler Dicke und maximaler Packung.

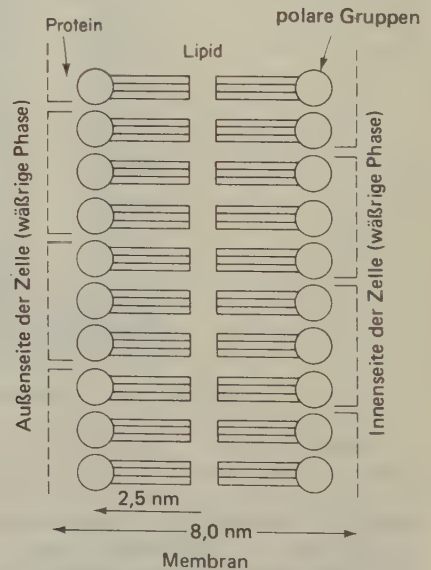


Abb. 11.10 b Das »paucimolekulare« Modell einer Zellmembran.

det. Die Ursache dieses Effekts ist augenscheinlich: Es braucht eine gewisse Zeit, bis sich eine Grenzschicht durch Diffusion des gelösten Stoffes aus dem Innern der Lösung an die Grenzfläche gebildet hat. Eine rein *dynamische Grenzflächenspannung* würden wir beobachten, wenn die GIBBSsche Grenzflächenadsorption für alle Komponenten $\Gamma_{i,1} = 0$ wäre, wenn also die Lösung in der Grenzfläche dieselbe Zusammensetzung hätte wie im Innern. Die dynamische Grenzflächenspannung spielt eine bedeutende Rolle in der Theorie der Geschwindigkeitskonstanten von Grenzflächenprozessen. Letztere beschäftigt sich mit solch interessanten Phänomenen wie oszillierenden »Jets«, dem Auftreffen von Jets auf Oberflächen sowie mit Oberflächenwellen. Eine andere wichtige dynamische Eigenschaft ist die Grenzflächenviskosität. Wenn ein Oberflächenelement $dx dy$ in seiner Ebene xy mit einer Geschwindigkeit $u(y)$ in x -Richtung fließt, erfährt es von den benachbarten Molekelschichten eine Reibungskraft (Reibungswiderstand) F_r , für die die folgende Beziehung gilt:

$$F_r = \eta^s \frac{du}{dy} dx dy$$

Hierin ist η^s der Koeffizient der Oberflächenviskosität (vgl. 4-26).

Für die Untersuchung von Monoschichten sind Messungen der Grenzflächenviskosität sehr wichtig, da Änderungen im Wert von η^s ein Anzeichen für Phasenübergänge in Grenzflächen sind. Auch molekulare Wechselwirkungen in Filmen von Proteinen und Proteolipiden spiegeln sich in den Werten von η^s wider; es ist möglich, daß man durch solche Messungen den Schlüssel zu wichtigen Faktoren bei der Bildung natürlicher Membranen erhält. Bis jetzt gibt es jedoch noch keine molekulare Theorie der Oberflächenviskosität; dieses Problem ist noch schwieriger als die Berechnung einer Gleichgewichtseigenschaft wie der Oberflächenspannung.

Bei reinen Flüssigkeiten konnte noch keine Oberflächenviskosität η^s beobachtet werden, die sich von der Viskosität η des Flüssigkeitsinnern unterschieden hätte. Der italienische Physiker MARANGONI zeigte zum ersten Mal, daß eine Kompaßnadel, die sich auf einer Flüssigkeitsoberfläche bewegt, eine reingefegte Oberfläche mit der Oberflächenspannung γ_2 hinter sich läßt; wie die bewegliche Schranke der LANGMUIR-Waage schiebt die Kompaßnadel die an der Oberfläche adsorbierten Stoffe vor sich her und erhöht damit deren Oberflächenkonzentration; die Fläche vor der Nadel hat dann eine Oberflächenspannung von γ_1 (Abb. 11.11). Es ist also $\gamma_1 < \gamma_2$, und die Bewegung der Nadel wird durch den resultierenden Oberflächendruck gedämpft. Dieser Marangoni-Effekt stabilisiert Filme und Grenzflächen gegen Deformationen, die mit einer Änderung der Flächenausdehnung

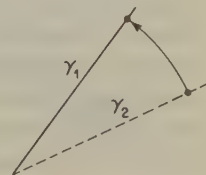


Abb. 11.11 »Fegen« einer Oberfläche durch eine schwimmende Nadel (Marangoni-Effekt). Während sich die Nadel im Gegenuhrzeigersinn bewegt, hinterläßt sie eine gereinigte Oberfläche mit $\gamma_2 > \gamma_1$.

verbunden sind; durch ihn läßt sich meist auch die Ausdehnungsviskosität von Oberflächenfilmen erklären (diese Art der Viskosität unterscheidet sich von der zuvor diskutierten Scherviskosität).

Viele faszinierende dynamische Oberflächenphänomene lassen sich auf solche lokale Unterschiede in der Oberflächenspannung zurückführen. Klassische Beispiele sind der Camphertanz, bei dem ein kleines Kriställchen aus Campher in Zickzackbewegungen über die Wasseroberfläche saust, und die »Tränen«, in denen starker Wein nach dem Neigen des Glases an den Wandungen herunterrinnt. Auch bei biologischen Transportvorgängen spielen Bewegungen durch Unterschiede in der Oberflächenspannung eine Rolle, so beim Transport von Bakterien oder subzellulären Einheiten in Geweben, bei der Pinozytose und Phagozytose (Transport größerer Teilchen in eine Zelle durch Einstülpung und anschließende Abschnürung der Zellmembran) und dem entgegengesetzten Vorgang; vielleicht läßt sich auch das Verhalten der Schleimabsonderungen in der Lunge durch ein solches Grenzflächenphänomen erklären. Bei biologischen Systemen sorgen die Grenzflächen zwischen Zellmembranen aus Proteolipiden und dem Zytoplasma für die Möglichkeit solcher dynamischer Effekte der Grenzflächenspannung.

12. Adsorption von Gasen an Festkörpern

Die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Adsorption in heterogenen Systemen aus Gas und Festkörper unterscheiden sich so stark von denen bei Systemen aus Gas und Flüssigkeit, daß man meinen könnte, es mit zwei ganz verschiedenen Disziplinen zu tun zu haben; dennoch gilt für beide Phänomene dieselbe thermodynamische Theorie. Einen gebräuchlichen volumetrischen Apparat zur Messung spezifischer Oberflächen zeigt Abb. 11.12. Das zu adsorbierende Gas (Adsorbendum) befindet sich in einer Gasbürette, der Druck wird mit einem Manometer gemessen. Das Adsorbens befindet sich in einem evakuierten, thermostatisierten Probengefäß, das durch einen Hahn von der Bürette getrennt ist. Alle Volumina in diesem Apparat müssen zuvor bestimmt werden. Wenn man nun dem Gas den Weg zum adsorbierenden Festkörper öffnet, stellt sich ein Adsorptionsgleichgewicht ein. Die adsorbierte Menge läßt sich aus der Druckdifferenz bestimmen. Durch eine Meßreihe bei verschiedenen Ausgangsdrücken kann man die Adsorptionsisotherme bestimmen.

Abb. 11.13 zeigt zwei Isothermen dieser Art. Statt des Druckes ist auf der Abszisse der relative Druck P/P^\bullet abgetragen; hierin bedeutet P^\bullet den Dampfdruck des reinen Adsorbendums bei der für den Versuch gewählten Temperatur. Diese Isothermen illustrieren zwei grundsätzlich verschiedene Arten des Adsorptionsverhaltens. Das System Stickstoff/Silikagel bei 77 K ist ein Beispiel für *physikalische Adsorption* (*Physisorption*); ein Beispiel für chemische Absorption oder *Chemisorption* ist das System Sauerstoff/Holzkohle bei 150 K.

Physikalische Adsorption kommt durch die Wirkung von Kräften zwischen der

Oberfläche des Festkörpers und den Molekeln des Adsorbendums zustande, die den zwischen Molekeln herrschenden VAN-DER-WAALSSchen Kräften ähneln. Sie sind nicht gerichtet und relativ unspezifisch. Sie führen letzten Endes zur Kondensation des Dampfes, also zur Bildung einer flüssigen Phase, wenn $P = P^\bullet$ wird. Die mit der Adsorption verknüpfte Adsorptionsenthalpie liegt im Bereich von $300 \cdots 3000 \text{ J mol}^{-1}$, also in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie von Dämpfen. Die adsorbierte Menge nimmt mit zunehmenden Werten von P/P^\bullet rasch zu und führt endlich zu einem Kondensationsvorgang an der Oberfläche. Schon bevor eine eigentliche Kondensation zu beobachten ist (gewöhnlich bei relativen Drücken von etwa 0,8), bilden sich Mehrfachschichten des Adsorbendums auf der Oberfläche aus. Eine physikalische Adsorption ist im allgemeinen reversibel; wenn man also den Druck über der Grenzfläche verringert, dann verläuft die Desorption des Gases entlang derselben Isothermen. Eine Ausnahme von dieser Regel ist zu beobachten, wenn das Adsorbens viele feine Poren oder Kapillaren enthält.

Der Dampfdruck über Flüssigkeiten mit konvexer Oberfläche (Tropfen) ist größer als der über einer ebenen Fläche; umgekehrt herrscht über konkaven Oberflächen ein geringer Dampfdruck. Den quantitativen Zusammenhang zwischen Krümmungsradius und Dampfdruck gibt die KELVINSche Gleichung [11.12]. Eine Konsequenz hiervon ist, daß Kondensation in Kapillaren erleichtert wird, die Evaporation aus Kapillaren heraus jedoch erschwert. Beim Auftreten von Kapillarkondensation zeigt die Adsorptionsisotherme bei der Desorption eine Hysterese.

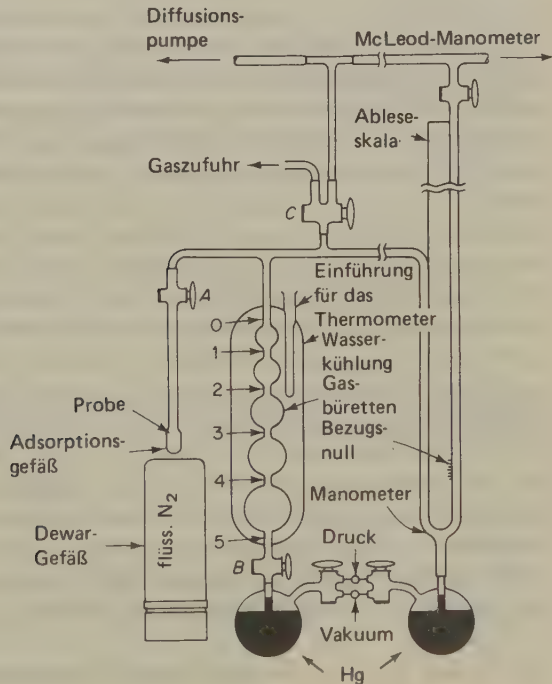


Abb. 11.12 Apparat zur Messung spezifischer Oberflächen von Festkörpern durch Adsorption von Stickstoff bei 78 K.

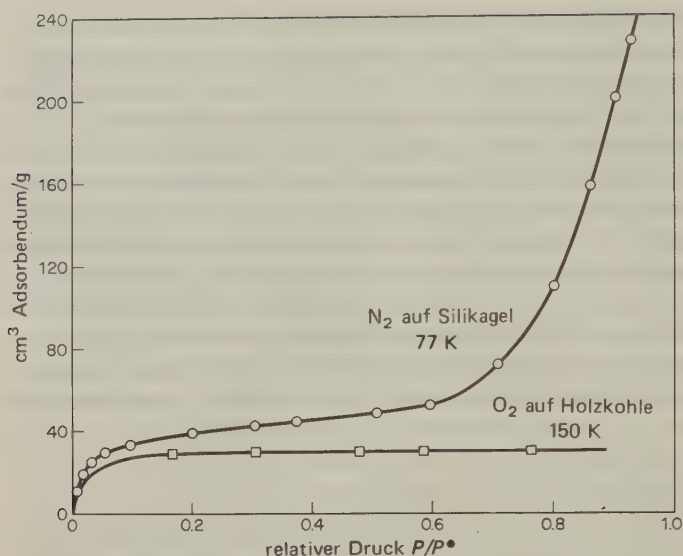


Abb. 11.13 Beispiele für Physisorption (N_2 auf Silikagel bei 77 K) und Chemisorption (O_2 auf Holzkohle bei 150 K); Adsorptionsisothermen. Die Skala des relativen Drucks von O_2 ist auf das Zehnfache gedehnt (Bereich von 0 bis 0,1).

Die *Chemisorption* ist im Gegensatz zur physikalischen Adsorption die Wirkung wesentlich stärkerer Bindekräfte, deren Stärke der chemischen Bindungen gleicht. Sie kann als die Bildung von Oberflächenbindungen betrachtet werden. Die Oberflächenenergien reichen in diesem Falle von etwa 40 kJ mol^{-1} bis 400 kJ mol^{-1} . Chemisorption ist selten reversibel. Wenn ein chemisorbiertes Gas überhaupt entfernt werden kann, muß die feste Phase im Hochvakuum auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Meist gewinnt man bei diesem Prozeß weder qualitativ noch quantitativ das zuvor chemisorbierte Gas zurück. So läßt sich der bei 150 K an Holzkohle chemisorbierte Sauerstoff nur noch teilweise desorbieren; beim Erhitzen und Abpumpen entsteht Kohlenmonoxid. Andererseits kann der an Nickel oder Platinmetalle chemisorbierte Wasserstoff durch Desorption wiedergewonnen werden; dieser Vorgang muß als umkehrbare Grenzflächenreaktion aufgefaßt werden. Die Chemisorption kann nicht weiter als bis zur vollständigen Belegung der Oberfläche mit einer Monoschicht gehen. Manchmal bildet sich dann noch eine physikalisch adsorbierte Schicht über der Chemisorptionsschicht. Außerdem kann es sein, daß dasselbe System bei einer Temperatur Physisorption und bei einer anderen, höheren Temperatur Chemisorption zeigt. So wird Stickstoff auf Eisen bei 78 K physisorbiert und bei 800 K chemisorbiert; im letzteren Falle bildet sich als Oberflächenverbindung ein Eisennitrid. Chemisorption spielt eine entscheidende Rolle bei der heterogenen Katalyse.

Der direkte Weg zur Unterscheidung der physikalischen Adsorption von der

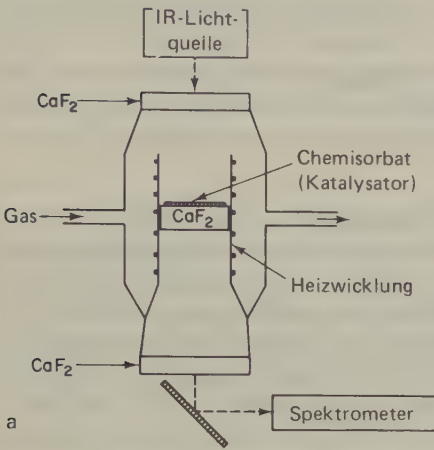


Abb. 11.14 a Zelle für die Untersuchung des IR-Spektrums chemisorbierter Gase.

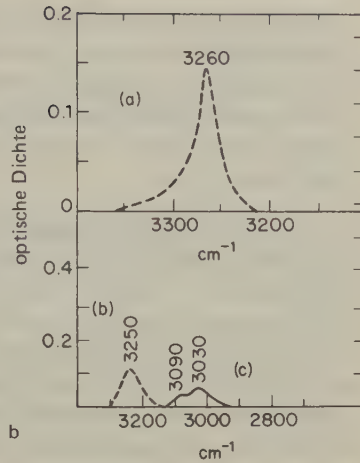


Abb. 11.14 b CH-Streckschwingung des Acetylen: (a) in gelöstem Zustand; (b) auf porösem Quarzglas adsorbiert; (c) chemisorbiert auf porösem Quarzglas mit Palladiumüberzug.

Chemisorption besteht in der Untersuchung der Infrarotspektren der adsorbierten Molekeln. Abb. 11.14 b zeigt als Beispiel die *IR*-Spektren von Acetylen, einmal in Lösung und zum Vergleich adsorbiert an Silikagel und an einen Palladiumüberzug auf Silikagel. Das an Silikagel adsorbierte Acetylen zeigt eine CH-Streckschwingung, die nur um 10 cm^{-1} gegenüber der entsprechenden Schwingung des gelösten Acetylen nach längeren Wellen verschoben ist. Das an Palladium chemisorbierte Acetylen zeigt ein völlig verschiedenes Spektralverhalten: Die CH-Streckschwingung ist unter Aufspaltung in 2 Komponenten um rund 200 cm^{-1} ins Langwellige gerückt (Schwächung der C – H-Bindung). Diese Beobachtung spricht eindeutig für Chemisorption.

13. Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme

Die erste quantitative Theorie der Adsorption von Gasen an Festkörpern stammt von IRVING LANGMUIR (1916), der für diese Theorie die folgenden Annahmen machte:

1. Die feste Oberfläche enthält eine bestimmte Anzahl von Adsorptionsstellen. Für jeden Gasdruck stellt sich bei konstanter Temperatur ein Adsorptionsgleichgewicht ein, unter dem der Bruchteil θ der Adsorptionsstellen in der Oberfläche durch die Molekeln des Gases besetzt ist, während ein Bruchteil $1 - \theta$ frei geblieben ist.
2. Jede Adsorptionsstelle kann nur eine Molekel festhalten.

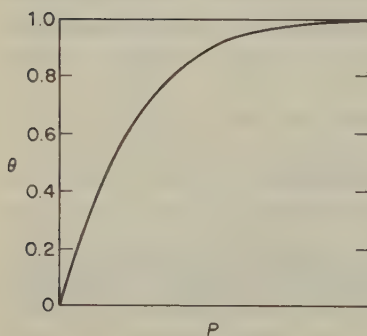
3. Die Adsorptionsenthalpie ist für alle Adsorptionsstellen gleich und hängt nicht vom Wert für θ ab.
4. Zwischen den adsorbierten Molekeln bestehen keine Wechselwirkungen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Molekel adsorbiert wird oder wieder desorbiert, hängt nicht davon ab, ob die benachbarten Adsorptionsstellen besetzt sind oder nicht.

Wir können nun die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme aus einer kinetischen Betrachtung des Adsorptions- und Desorptionsvorganges der Gasmolekeln an der Oberfläche des Festkörpers ableiten. Wenn wir unter θ den Bruchteil der Oberfläche verstehen, der zu irgendeinem Zeitpunkt von adsorbierten Molekeln bedeckt ist, dann ist die Desorptionsgeschwindigkeit der Molekeln proportional diesem Bruchteil, also gleich $k_d\theta$; hierin ist k_d die Desorptionskonstante ($T = \text{const.}$). Umgekehrt ist die Adsorptionsgeschwindigkeit der Molekeln an der Oberfläche proportional der noch freien Oberfläche $1 - \theta$ und ebenso proportional der Häufigkeit, mit der die Molekeln auf die Oberfläche stoßen. Diese Stoßhäufigkeit ist direkt proportional dem Gasdruck. Die Adsorptionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur ist also gleich $k_a P(1 - \theta)$. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Adsorptions- gleich der Desorptionsgeschwindigkeit geworden ist:

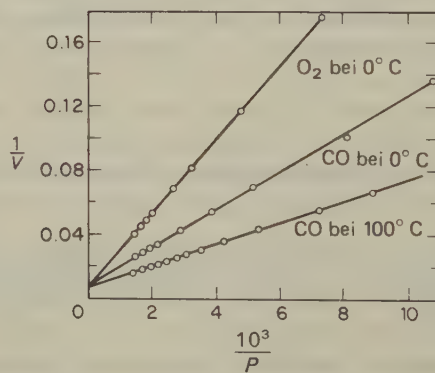
$$k_d\theta = k_a P(1 - \theta)$$

Für den Bruchteil der von Molekeln besetzten Oberfläche gilt:

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad [11.26]$$



(a)



(b)

Abb. 11.15 (a) Langmuirsche Adsorptionsisotherme [11.26]. (b) Adsorption von Gasen auf Quarz, abgetragen gemäß [11.27]. Als adsorbiertes Volumen wurde der Wert in cm^3 unter 1 atm/g Adsorbens eingesetzt; der bei der Messung herrschende Druck wurde in Torr angegeben. [E. C. Markham, A. F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 497.]

Hierin ist $b = k_a/k_d$; man nennt diese Konstante den *Adsorptionskoeffizienten*.

Abb. 11.15 a zeigt die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme [11.26]. Manchmal ist es vorteilhafter, diese Beziehung in der folgenden Form anzuwenden:

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{bP} \quad [11.27]$$

Abb. 11.15 b zeigt die Isothermen für O_2 und CO an Quarzpulver; die genau linearen Beziehungen zwischen $1/V$ und $1/P$ zeigen, daß die LANGMUIRSche Isotherme für diese beiden Fälle gut erfüllt ist.

Zwei Grenzfälle der LANGMUIRSchen Isotherme sind oft von besonderem Interesse. Bei sehr kleinen Drücken oder kleinem Adsorptionskoeffizienten ist $bP \ll 1$; in diesem Falle gilt:

$$\theta = bP$$

Im Bereich niederer Drücke ist die Adsorptionsisotherme tatsächlich linear (Abb. 11.15 a). Bei sehr hohen Drücken oder einem sehr großen Adsorptionskoeffizienten ist $bP \gg 1$; für diesen Fall gilt:

$$1 - \theta = \frac{1}{bP}$$

Diese Beziehung gilt für den flachen oberen Bereich der Isothermen bei hohen Drücken; in diesem Falle ist der Bruchteil der unbedeckten Oberfläche umgekehrt proportional dem Gasdruck. Ein Grenzwert wird erreicht, wenn bP so groß geworden ist, daß man in [11.26] die additive Größe 1 vernachlässigen kann. Es ist dann $\theta = 1$: Die Oberfläche ist vollständig mit adsorbierten Molekeln bedeckt.

14. Adsorption an uneinheitlichen Oberflächen

Auch eine hochpolierte feste Oberfläche ist im atomaren Maßstab noch rauh. Die Untersuchung der Spaltfläche von Kristallen durch die feinsten optischen Methoden zeigt terrassenähnliche Oberflächen. Die Art der photoelektrischen oder thermionischen Emission von Metallen zeigt, daß deren Oberfläche aus einer »Flickendecke« von Flächen mit verschiedenen Zahlenwerten für die Austrittsarbeiten besteht. Kristalle im Gleichgewicht mit ihrem Dampf oder mit der gesättigten Lösung wachsen oft nach einem Mechanismus, den F.C. FRANK aufgeklärt hat: Neue Atome oder Molekeln werden nicht auf den ebenen Flächen, sondern an Unebenheiten dieser Oberfläche abgelagert, welche von Versetzungen in der Kristallstruktur hervorgerufen wurden. Eine solche durch Spiralwachstum entstandene Struktur ist eine Abbildung en miniature des Babylonischen Turmes (21-28 und 21-29).

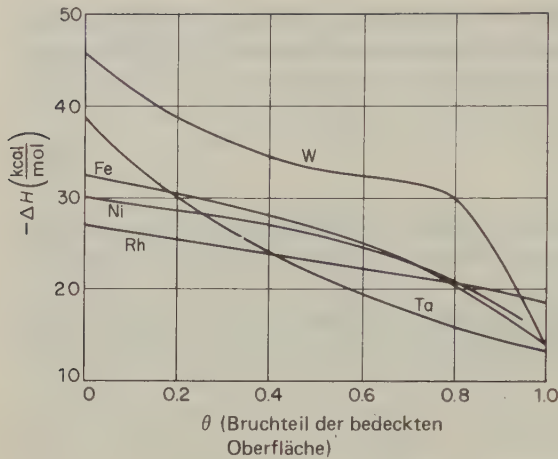


Abb. 11.16 Adsorptionsenthalpie des Wasserstoffs an reinen Metalloberflächen. [O. Beeck, *Disc. Faraday Soc.* 8 (1950) 118.]

Die molare Adsorptionsenthalpie nimmt oft mit zunehmender Oberflächenbedeckung stark ab. Einige typische Versuchsergebnisse zeigt Abb. 11.16. Dieser Effekt ist offensichtlich auf eine uneinheitliche Oberfläche zurückzuführen. Diese Uneinheitlichkeit kann nun allerdings entweder von vornherein bestehen, also auf eine Verschiedenartigkeit der Adsorptionsstellen zurückzuführen sein, oder aber erst beim eigentlichen Adsorptionsvorgang entstehen, nämlich durch die Abstoßungskräfte zwischen den adsorbierten Atomen oder Molekeln. Diese Abstoßungskräfte durch eine partiell bedeckte Oberfläche können besonders groß werden, wenn die Bindung zwischen dem Adsorbendum und der Oberfläche teilweise ionischen Charakter besitzt; in diesem Falle nimmt die Adsorptionsenthalpie bei dichter Bedeckung besonders stark ab.

Die Ableitung der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme beruht auf der Annahme gleichartiger Adsorptionsstellen bei beliebiger Flächenbedeckung; angesichts der Uneinheitlichkeit wirklicher Oberflächen ist es also nicht überraschend, daß insbesondere Systeme mit starker Adsorption diesem Gesetz nicht mehr gehorchen. In solchen Fällen hat sich die empirisch gefundene FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme besser bewährt:

$$\theta = K_F P^{1/m} \quad [11.28]$$

Hierin bedeutet K_F eine Konstante, außerdem ist $m \geq 1$. (Der Grenzfall $m = 1$ gilt für kleine Werte von $K_F P$.) Es kann gezeigt werden, daß [11.28] für eine nicht einheitliche Oberfläche gilt, bei der die Adsorptionswärme q_a mit $\log \theta$ abnimmt. Experimentell beobachtet man recht häufig einen linearen oder nahezu linearen Abfall von q_a mit θ :

$$q_a = q_a^0 (1 - \alpha \theta)$$

Dieser Abhängigkeit von q_a von der Bedeckungsdichte entspricht die TEMKINSche Isotherme:

$$\theta = \frac{RT}{q_a^0 \alpha} \ln(A_0 P) \quad [11.29]$$

Hierin sind α und A_0 spezifische Konstanten für das jeweilige System bei konstanter Temperatur. Systeme, die Chemisorption zeigen, gehorchen häufig der

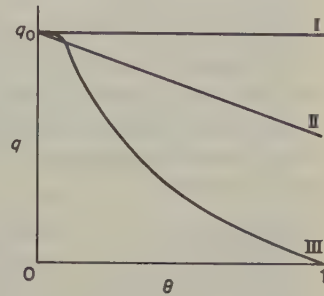


Abb. 11.17 Abhängigkeit der Adsorptionswärme (q) von der Flächenbedeckung (θ) gemäß verschiedenen Adsorptionsisothermen. I. Langmuir; II. Temkin; III. Freundlich.

TEMKINSchen Isotherme (z. B. die Chemisorption des Stickstoffs oder Wasserstoffs an Eisen). Abb. 11.17 zeigt die nach den drei verschiedenen, in diesem Kapitel diskutierten Adsorptionsisothermen berechnete Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Oberflächenbedeckung.

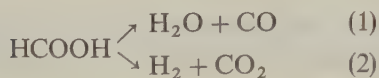
15. Grenzflächenkatalyse (heterogene Katalyse)

Viele Reaktionen zeigen in homogener Phase eine höhere Aktivierungsenergie, verlaufen also langsamer als an bestimmten Grenzflächen. Das früheste Beispiel einer *Kontaktkatalyse* ist die Dehydrierung von Alkoholen durch Metalle (VAN MARUM, 1796). DAVY und DÖBEREINER untersuchten 1817 das Aufglühen bestimmter Metalle in einer Mischung aus Luft und brennbaren Gasen; eine gewisse Berühmtheit erlangte das DÖBEREINERSche Feuerzeug aus Wasserstoff und Platinmohr. Eingehender beschäftigte sich FARADAY 1825 mit der katalytischen Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff; diese Untersuchungen legten den Grund für das Forschungsgebiet der Heterogenkinetik (9-41 ... 9-45).

Ein interessantes Beispiel ist die Bromierung des Ethens: $C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$. Diese Reaktion verläuft recht glatt in einem Glasgefäß bei 200 °C. Man hielt sie zunächst für eine gewöhnliche homogene Reaktion; es wurde allerdings beobachtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in kleineren Reaktionsgefäßen größer war. Wenn man nun das Reaktionsgefäß vollpackt mit Glasröhren oder Glasperlen, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit ganz beträchtlich an. Dies ist ein Beweis dafür, daß die Reaktion oberflächenkatalysiert ist. Diese Methode wird häufig zum Nachweis der Heterogenkatalyse verwendet.

Die Heterogenkatalyse ist oft spezifisch; ein Beispiel hierfür ist der thermische Zerfall der Ameisensäure. Leitet man dampfförmige Ameisensäure durch ein

erhitztes Glasrohr, dann zerfällt sie zu etwa gleichen Teilen unter Dehydratisierung und Dehydrierung (Parallelreaktionen, 9-14):



Wenn man das Rohr mit Al_2O_3 füllt, tritt nur die Reaktion 1 auf; mit ZnO ist nur die Reaktion 2 zu beobachten. Wegen der unterschiedlichen Natur der Chemisorbate an verschiedenen Oberflächen kann es also zu völlig verschiedenen Reaktionsmechanismen und unterschiedlichen Reaktionsprodukten kommen.

Eine kontaktkatalytische Reaktion verläuft gewöhnlich nach dem folgenden Mechanismus:

- (1) Diffusion der Ausgangsstoffe an die Oberfläche.
- (2) Chemisorption der Ausgangsstoffe an der Oberfläche.
- (3) Chemische Reaktion der chemisorbierten Stoffe untereinander oder mit nachgelieferten Ausgangsstoffen.
- (4) Desorption der Reaktionsprodukte von der Oberfläche.
- (5) Diffusion der Reaktionsprodukte in die homogene Phase hinein.

Dies ist im Prinzip eine Reaktionsfolge; wenn diese also einen besonders langsamen Schritt enthält, bestimmt dieser die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion. Die Schritte 1 und 5 verlaufen gewöhnlich schnell; sie können nur mit extrem aktiven Katalysatoren geschwindigkeitsbestimmend werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist proportional $T^{\frac{1}{2}}$, die chemische Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional $e^{-E/RT}$. Wird also eine katalysierte Reaktion mit zunehmender Temperatur nur wenig schneller, dann ist sie möglicherweise diffusionskontrolliert. Die Schritte 2 und 4 (Adsorption und Desorption) haben im allgemeinen größere Geschwindigkeitskonstanten als die eigentliche chemische Reaktion 3; man kennt allerdings Reaktionen, bei denen 2 und 4 die Gesamtgeschwindigkeit bestimmen. Normalerweise bestimmt jedoch die tatsächliche chemische Reaktion an der Grenzfläche (3) die Gesamtgeschwindigkeit. Dabei muß die Reaktion nicht notwendigerweise zwischen chemisorbierten Molekeln (die ja an der Oberfläche nicht sonderlich beweglich sind) stattfinden; es können auch Molekeln aus der flüssigen oder Gasphase mit der adsorbierten Spezies reagieren.

Die Kinetik vieler Grenzflächenreaktionen kann aufgrund der folgenden Annahmen behandelt werden:

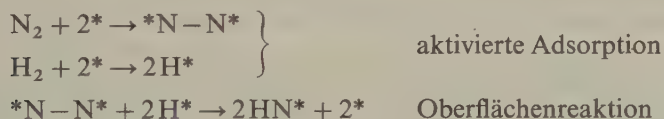
1. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die chemische Reaktion der adsorbierten oder chemisorbierten Molekeln.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit je Flächeneinheit ist proportional dem Bruchteil der von Molekeln bedeckten Oberfläche (θ).
3. Der Wert für θ ergibt sich aus einer LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme.

16. Aktivierte Adsorption

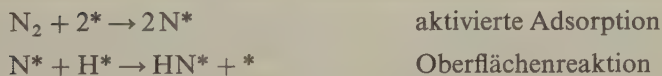
Der Potentialwall, den eine Molekel vor ihrer Adsorption überwinden muß, ist nicht selten so klein, daß er vernachlässigt werden kann; in diesem Falle wird die Geschwindigkeit der Adsorption durch die Nachlieferungsgeschwindigkeit aus der Gasphase bestimmt. Manchmal kommt es jedoch auch vor, daß der Adsorptionsvorgang mit einer beträchtlichen Aktivierungsenergie E_a verknüpft ist. In diesem Falle kann die Geschwindigkeitskonstante für den Adsorptionsvorgang, $k_a = A \exp(-E_a/RT)$, so klein werden, daß sie die Gesamtgeschwindigkeit dieser Grenzflächenreaktion bestimmt. Wir nennen den Adsorptionsmechanismus, der mit einer beträchtlichen Aktivierungsenergie verknüpft ist, eine *aktivierte Adsorption*.

Die Chemisorption von Gasen an Metalloberflächen benötigt gewöhnlich keine nennenswerte Aktivierungsenergie. Aus den Arbeiten von J. K. ROBERTS geht hervor, daß die Adsorption von Wasserstoff an sorgfältig gereinigten Metallfäden auch bei einer Temperatur von 25 K noch rasch vonstatten geht; hierbei bilden sich festhaftende Monoschichten adsorbierter Wasserstoffatome. Die gemessene Adsorptionsenthalpie entspricht dabei etwa der Bildungsenthalpie für kovalente Metall-Wasserstoff-Bindungen.

Eine wichtige Ausnahme von diesem Verhalten bildet die Adsorption von Stickstoff an einen Eisenkatalysator bei etwa 373 K. Dieser Vorgang verläuft langsam und ist offensichtlich eine aktivierte Adsorption; er scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Synthese des Ammoniaks an diesen Katalysatoren zu sein. Wenn wir mit * eine aktive Stelle der Katalysatorenoberfläche bezeichnen, sind zwei bevorzugte Mechanismen für die Bildung teilhydrierter, chemisorbierter Zwischenstufen denkbar:



oder



Die beiden Mechanismen unterscheiden sich dadurch, daß die Chemisorption des Stickstoffs im ersten Falle nichtdissoziativ, im zweiten dissoziativ abläuft. Die Reaktion geht anschließend nach folgendem Schema zu Ende:



Die Austauschreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ verläuft an der Oberfläche des Eisenkatalysators auch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs noch mit meßbarer

Geschwindigkeit, vermutlich wegen der Dissoziation der H_2 - und D_2 -Molekeln in Atome; die Chemisorption und Aktivierung des Wasserstoffs kann also bei der Hydrierung des Stickstoffs nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Später wurde gefunden, daß sich die Wasserstoffatome im NH_3 an der Katalysatoroberfläche schon bei Zimmertemperatur gegen D_2 austauschen lassen. Dies zeigt an, daß auch die Hydriervorgänge rasch verlaufen und daher nicht geschwindigkeitsbestimmend sein können. Als einzig möglicher, geschwindigkeitsbestimmender Schritt bleibt demnach nur die *aktivierte Chemisorption des N_2* übrig. Diese Vorstellung von einer langsamen katalytischen Aktivierung des Stickstoffs wurde noch gestützt durch die Messung der Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs mit Hilfe einer Mikrowaage. Eine gewisse Schwierigkeit in der Deutung des Mechanismus der aktivierten Adsorption entstand jedoch durch die Beobachtung, daß die Chemisorption des N_2 durch die gleichzeitige Chemisorption des H_2 begünstigt wird. Bei der technischen Synthese des Ammoniaks ist die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs etwa 10mal so groß wie die Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks.

Eine neue Untersuchung dieses Mechanismus durch TAYLOR et al. ergab, daß die Hauptmenge des Stickstoffs an der Katalysatoroberfläche in der Form chemisorbierter NH -Molekeln (Imin) vorliegt. Dies wurde bei den oben formulierten Mechanismen berücksichtigt.

17. Statistische Mechanik der Adsorption

Die auf der Basis der statistischen Mechanik abgeleitete Theorie der isothermen Adsorption ist ein eindrucksvolles Beispiel dafür, wie die theoretische Behandlung eines bestimmten Vorganges auch auf andere Gebiete angewandt werden kann, hier nämlich auf Lösungen von Polymeren, auf Phasenumwandlungen und auf den Ferromagnetismus. Abb. 11.18 zeigt das unseren Überlegungen zugrunde liegende eindimensionale Modell und die verwendeten Symbole. Dieses Modell besteht aus einer linearen Aneinanderreihung von Gitterplätzen, von denen einige besetzt, einige unbesetzt sind. Zwischen zwei unmittelbar benachbarten Gitterpunkten soll eine Wechselwirkungsenergie $U = w$ bestehen; weiter voneinander entfernte Molekeln sollen keine gegenseitigen Wechselwirkungen ausüben. Dieses Modell nennt man ein *eindimensionales Gassgitter*, da die an den Gitterplätzen sitzenden Atome ungehindert gegenseitige Platzwechselvorgänge durchführen

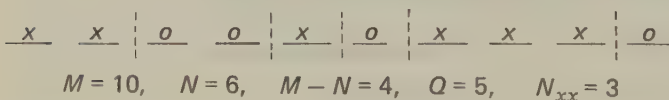


Abb. 11.18 Schematischer Längsschnitt durch ein eindimensionales Gitter mit M Plätzen und N adsorbierten Molekeln. Besetzte Plätze werden mit x , leere mit o gekennzeichnet. (Von den beiden endständigen Plätzen wird angenommen, daß sie ein ox -Paar bilden.)

können. Dieses statistische Problem wurde zuerst 1925 von ISING im Zusammenhang mit der Theorie des Ferromagnetismus diskutiert; in diesem Buch wird es in Abschnitt 6-11 beschrieben.

Unser Problem der eindimensionalen Anordnung macht die Aussagekraft der Methode der *kanonischen Gesamtheit* (kanonisches Ensemble) der statistischen Mechanik besonders deutlich. Da wir bei unserer Aufgabe eine *Wechselwirkung zwischen den Teilchen* zu berücksichtigen haben, könnten wir sie kaum durch die Methode der mikrokanonischen Gesamtheit (mikrokanonisches Ensemble) lösen. Wir werden der von HILL gegebenen Ableitung folgen.

Eine Anordnung von N Molekeln auf M Gitterplätzen mit Q Paaren der Art $\circ \times$ (\circ : unbesetzter Platz, \times : besetzter Platz) hat eine gesamte Wechselwirkungsenergie von

$$N_{\times \times} w = \left(N - \frac{Q}{2} \right) w$$

Das statistische Gewicht dieses Energiezustandes sei $g(N, M, Q)$; es gibt also g verschiedene Möglichkeiten, N Molekeln auf M Plätzen so zu verteilen, daß Q Paare des Typs $\circ \times$ entstehen.

Für die Zustandssumme Z gilt dann nach [5.36]:

$$\begin{aligned} Z(N, M, T) &= z^N \sum_Q g(M, N, Q) \exp \left[- \left(N - \frac{Q}{2} \right) \frac{w}{kT} \right] \\ &= (ze^{-w/kT})^N \sum_Q g(M, N, Q) (e^{w/2kT})^Q \end{aligned} \quad [11.30]$$

Hierin bedeutet z die Zustandssumme für eine einzelne adsorbierte Molekel, anschließend summiert man über alle möglichen Werte von Q für gegebene Werte von M und N .

Wie verändert sich nun [11.30], wenn $w = 0$ ist, also keine Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekeln zu berücksichtigen ist (LANGMUIRSches Modell der Adsorption)? Die Gesamtzahl der möglichen Anordnungen für vorgegebene Werte

von M und N ist $\frac{M!}{N!(M-N)!}$ (Zahl der Permutationen von M Stellen, dividiert durch das Produkt aus der Zahl der Permutationen der besetzten Plätze und der Zahl der Permutationen der unbesetzten Plätze). Für den LANGMUIRSchen Grenzfall erhalten wir daher aus [11.30]:

$$Z(N, M, T) = z^N \sum_Q g(M, N, Q) = z^N \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad [11.31]$$

Die Oberfläche \mathcal{A} ist proportional der Zahl der Plätze M ; wir können also schreiben: $d\mathcal{A} = \alpha dM$; hierin ist α ein Proportionalitätsfaktor. Wenn wir das chemische Potential μ je Molekel einführen, erhalten wir aus [11.15]:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma d\mathcal{A} + \sum \mu dN$$

Für die Grenzflächenphase sind die GIBBSsche und die HELMHOLTZsche freie Energie identisch; nach [5.44] gilt daher:

$$G^\sigma = -kT \ln Z^\sigma$$

und

$$\left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial N} \right)_T = \mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Z^\sigma}{\partial N} \right)_T$$

Mit [11.31] und der STIRLING-Formel wird

$$\frac{\mu}{kT} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{M,T} = \ln \frac{N}{z(M-N)} = \ln \frac{\theta}{z(1-\theta)}$$

Hierin ist $\theta = N/M$ der Bruchteil der besetzten Plätze.

Wenn das Adsorbat im Gleichgewicht mit einem Gas vom Druck P steht, ist

$$\mu = \mu^\ominus + kT \ln P$$

und

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\mu^\ominus}{kT} + \ln P = \ln \frac{\theta}{z(1-\theta)}$$

Hierfür können wir auch schreiben:

$$\theta(P, T) = \frac{b(T)P}{1 + b(T)P}$$

Dies ist nichts anderes als die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme [11.26] mit

$$b(T) = z(T) e^{\mu^\ominus/kT} \quad [11.32]$$

Wir kehren nun zu dem Fall $w > 0$ zurück, bei dem eine Wechselwirkungsenergie zwischen Molekeln auf benachbarten Plätzen berücksichtigt wird. Wenn wir ein System aus molaren Mengen an Gasmolekeln und Adsorptionsplätzen betrachten, dann bedeuten die Größen M , N und Q in dem Summenausdruck in [11.30] ungeheuer große Zahlen. Wir bestimmen nun den Ausdruck $g(M, N, Q)$ in [11.30], indem wir die lineare Anordnung der Plätze in Gruppen von \times - und \circ -Stellen aufbrechen (Abb. 11.18). An dem in dieser Abbildung gezeigten Beispiel können wir sehen, daß zu jeder Grenze zwischen einer \times - und einer \circ -Gruppe ein $\circ \times$ -Paar gehört; wir haben also insgesamt $(Q+1)/2$ \times -Gruppen und $(Q+1)/2$ \circ -Gruppen. Wie viele Möglichkeiten gibt es nun, die N \times -Stellen in $(Q+1)/2$ Gruppen zu ordnen? Jede \times -Gruppe muß mindestens 1 \times enthalten; die Zahl der möglichen Anordnungen ist also gleich der Zahl der Möglichkeiten, die restlichen $[N - (Q+1)]/2$ \times -Stellen auf die $(Q+1)/2$ Gruppen zu verteilen. Die Zahl

der möglichen Anordnungen ist also, wenn wir die Größe 1 gegenüber den großen Zahlenwerten vernachlässigen:

$$\frac{N!}{\left(\frac{Q}{2}\right)! \left(N - \frac{Q}{2}\right)!}$$

Die entsprechende Zahl von $(M - N)$ O-Stellen wird durch denselben Ausdruck geliefert, wenn wir N durch $(M - N)$ ersetzen. Da jede gegebene lineare Anordnung sowohl vorwärts als auch rückwärts gelesen werden kann, ist g das Zweifache des Produktes dieser beiden Verteilungen. Wir können also schreiben:

$$g(N, M, Q) = \frac{2N!(M - N)!}{\left(N - \frac{Q}{2}\right)! \left(M - N - \frac{Q}{2}\right)! \left[\left(\frac{Q}{2}\right)!\right]^2} \quad [11.33]$$

Wir setzen nun diesen Ausdruck für g in [11.30] ein und bestimmen den maximalen Term im Summenausdruck

$$Z(N, M, T) = (ze^{-w/kT})^N \sum_Q t(N, M, Q) \quad [11.34]$$

mit

$$t(N, M, Q) := g(N, M, Q) (e^{w/2kT})^Q \quad [11.35]$$

Wenn wir die STIRLING-Gleichung auf [11.33] anwenden, erhalten wir zunächst:

$$\begin{aligned} \ln g = & N \ln N + (M - N) \ln (M - N) - \left(N - \frac{Q}{2}\right) \ln \left(N - \frac{Q}{2}\right) \\ & - \left(M - N - \frac{Q}{2}\right) \ln \left(M - N - \frac{Q}{2}\right) - Q \ln \frac{Q}{2} \end{aligned} \quad [11.36]$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{\partial \ln g}{\partial Q} = \frac{1}{2} \ln \left(N - \frac{Q}{2}\right) + \frac{1}{2} \ln \left(M - N - \frac{Q}{2}\right) - \ln \frac{Q}{2} \quad [11.37]$$

Andererseits folgt aus [11.35]:

$$\ln t = \ln g + \frac{w}{2kT} Q$$

und daraus

$$\frac{\partial \ln t}{\partial Q} = \frac{\partial \ln g}{\partial Q} + \frac{w}{2kT} \quad [11.38]$$

Die Bedingung dafür, daß t seinen Maximalwert t^* annimmt, lautet:

$$\frac{\partial \ln t}{\partial Q} = 0 \quad [11.39]$$

oder mit [11.38]:

$$\frac{\partial \ln g}{\partial Q} = -\frac{w}{2kT} \quad [11.40]$$

Bezeichnet man mit Q^* den Wert für Q , der dem maximalen Term t^* entspricht, so erhält man aus [11.37] und [11.40]

$$-\frac{w}{2kT} = \frac{1}{2} \ln \left(N - \frac{Q^*}{2} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(M - N - \frac{Q^*}{2} \right) - \ln \frac{Q^*}{2} \quad [11.41]$$

Verwendet man im folgenden die Symbole:

$$\theta = \frac{N}{M} \quad (\text{Bruchteil der besetzten Plätze})$$

und [11.42]

$$y = \frac{Q^*}{2M}$$

so läßt sich zunächst für [11.41] schreiben:

$$\frac{(\theta - y)(1 - \theta - y)}{y^2} = e^{-w/kT} \quad [11.43]$$

und durch Auflösung:

$$y = \frac{2\theta(1 - \theta)}{\beta + 1} \quad [11.44]$$

Hierin ist

$$\beta := [1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - e^{-w/kT})]^{1/2}$$

Wir haben nun einen Ausdruck für den Wert von Q , mit dem man einen Maximalwert von t , ausgedrückt in Q und w , erhält. Wie auch bei der Ableitung der BOLTZMANN-Verteilung (5-9) ersetzen wir nun die Summe in [11.34] durch ihren Maximalterm; anschließend können wir den Logarithmus der Verteilungsfunktion Z bestimmen:

$$\ln Z = N \ln (ze^{-w/kT}) + \ln t^*$$

Für das chemische Potential der adsorbierten Spezies gilt dann:

$$-\frac{\mu}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{M,T} = \ln(z e^{-w/kT}) + \left(\frac{\partial \ln t^*}{\partial N} \right)_{M,T}$$

oder nach [11.38]

$$-\frac{\mu}{kT} = \ln(z e^{-w/kT}) + \left(\frac{\partial \ln g^*}{\partial N} \right)_{M,T} \quad [11.45]$$

Hierin ist g^* der zu dem Maximalterm t^* gehörende Wert von g . Mit [11.36] erhalten wir nach Einsetzen von $g \rightarrow g^*$ und $Q \rightarrow Q^*$:

$$\frac{\partial \ln g^*}{\partial N} = \ln \frac{N \left(M - N - \frac{Q^*}{2} \right)}{(M - N) \left(N - \frac{Q^*}{2} \right)} \quad [11.46a]$$

und daraus mit [11.42]

$$\frac{\partial \ln g^*}{\partial N} = \ln \frac{\theta(1 - \theta - y)}{(1 - \theta)(\theta - y)} \quad [11.46b]$$

Es ist mit [11.46b] und [11.45]

$$-\frac{\mu}{kT} = \ln(z e^{-w/kT}) + \ln \frac{\theta(1 - \theta - y)}{(1 - \theta)(\theta - y)}$$

oder

$$\lambda z e^{-w/kT} = \frac{1 - \theta}{\theta} \left(\frac{\theta - y}{1 - \theta - y} \right)$$

Hierin ist $\lambda = e^{\mu/kT}$. Durch Einsetzen von y aus [11.44] erhalten wir:

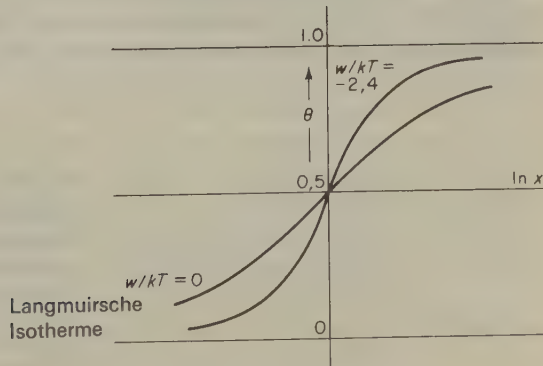


Abb. 11.19 Berechnete Adsorptionsisothermen nach dem eindimensionalen Ising-Modell.

$$x := \lambda z e^{-w/kT} = \frac{\beta - 1 + 2\theta}{\beta + 1 - 2\theta} \quad [11.47]$$

Für ein ideales Gas gilt:

$$\mu = \mu^\ominus + kT \ln P$$

oder

$$\lambda = e^{\mu/kT} = e^{\mu^\ominus/kT} \cdot P$$

In einem Adsorptionssystem ist λ also proportional dem Gasdruck; [11.47] ist demnach die Gleichung der Adsorptionsisotherme auf der Grundlage des eindimensionalen ISING-Modells. Abb. 11.19 zeigt zwei nach diesem Gesetz berechnete Adsorptionskurven, die eine für den Fall $w = 0$ (LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme) und die andere für den Fall einer Anziehungskraft zwischen den adsorbierten Teilchen. Eine physikalische Situation, die dem eindimensionalen Modell gerecht würde, wäre z. B. die Adsorption irgendeines Gases an den Einheiten einer langen Polymerkette.

Bei der Adsorption einer freien Molekel an eine Festkörperoberfläche verringert sich stets deren Entropie: Bei der Adsorption gehen unausweichlich Freiheitsgrade verloren. Dennoch kann die Entropieverringerung bei der Adsorption geringer sein als die bei der Verflüssigung eines Gases.

Für die Adsorption ist außerdem meist $\Delta U < 0$; hier ist ΔU das Maß für die Abnahme der potentiellen Energie der Molekeln beim Übergang in den adsorbierten Zustand. Mit der Annäherung einer Molekel an eine feste Oberfläche ist eine Potentialfunktion verknüpft, die etwa den in Abb. 4.6b gezeigten Kurven für die Wechselwirkungsenergie eines Molekelpaares entspricht; die Wechselwirkungskräfte zwischen Molekel und Oberfläche haben jedoch eine größere Reichweite. Die Hauptterme in dieser Funktion für die Anziehungsenergie entsprechen VANDER-WAALSschen oder LONDONSchen Dispersionskräften. Die Größe der Londonschen potentiellen Energie zwischen einem Molekelpaar ist proportional r^{-6} ; in unserem Falle der Wechselwirkung zwischen einer Molekel und einer Festkörperfläche ist die Londonsche potentielle Energie proportional r^{-3} (Abb. 11.20). Diese weitreichende Wechselwirkungsenergie ist der Hauptgrund für die Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen bei Drücken weit unterhalb jenen, die zur

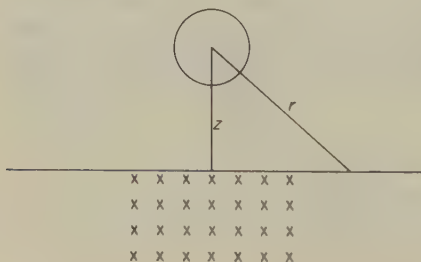


Abb. 11.20 Berechnung der Wechselwirkung einer Gasmolekel mit einer ausgedehnten festen Oberfläche. Durch Integration einer potentiellen Energie $U = Ar^{-6}$ über alle möglichen Wechselwirkungen zwischen der Gasmolekel und der ausgedehnten Oberfläche in einem Abstand z führt zu einer Wechselwirkungsenergie der Form Bz^{-3} .

Verflüssigung oder Verfestigung des Gases führen. Bei polaren Molekeln haben wir zusätzlich noch eine elektrische Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Dipolen und dem elektrischen Feld an der Festkörperoberfläche.

18. Elektrokapillareffekte

Beim Übertragen einer elektrischen Ladung auf eine Oberfläche erniedrigt sich deren Oberflächenspannung: Die Abstoßungskräfte zwischen gleichen Ladungen bewirken eine Verringerung der zur Vergrößerung der Oberfläche benötigten Arbeit. G. LIPPMANN machte 1875 mit seinem bekannten *Kapillarelektrometer* die ersten quantitativen Messungen dieses Effekts (Abb. 11.21). Die Versuchsvorrichtung besteht aus einer elektrochemischen Zelle mit einer Quecksilberelektrode in einer Kapillarröhre und einer unpolarisierbaren Bezugselektrode (z.B. einer Kalomelektrode). Mit einer äußeren Gleichstromquelle läßt sich das elektrische Potential zwischen der Quecksilberkapillarelektrode und der Vergleichselektrode regulieren.

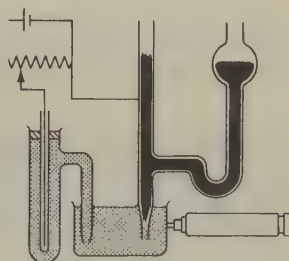


Abb. 11.21 Lippmannsches Kapillarelektrometer zur quantitativen Messung des Elektrokapillareffektes. Der Quecksilbermeniskus in der Kapillarelektrode wird mit einem schwach vergrößernden Mikroskop beobachtet.

Die mit einer nichtreaktiven Salzlösung in Kontakt stehende Quecksilberelektrode können wir als eine *ideal polarisierbare Elektrode* auffassen. Zwischen dem Quecksilber und der Lösung findet kein Übergang von Elektronen oder Ionen statt; eine von außen angebrachte elektrische Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ hat also den einzigen Effekt, die Ladungsdichte Q/A an der Quecksilberoberfläche zu verändern. Mit der Ladungsdichte ändert sich aber auch die Oberflächenspannung γ des Quecksilbers; dies macht sich an einer Verschiebung des Quecksilbermeniskus in der Kapillare bemerkbar. Die ursprüngliche Höhe des Meniskus in der Kapillare läßt sich durch eine entsprechende Vertikalverstellung des Quecksilberreservoirs wieder herstellen; die Höhendifferenz des Reservoirs ist ein Maß für die Änderung der Oberflächenspannung γ . Man erhält auf diese Weise γ als Funktion von Φ ; dies nennt man eine *Elektrokapillarkurve* (Abb. 11.22).

Die ideal nichtpolarisierbare Elektrode und die ideal polarisierbare Elektrode sind Grenzfälle, die sich thermodynamisch exakt behandeln lassen. DAVID GRAHAME

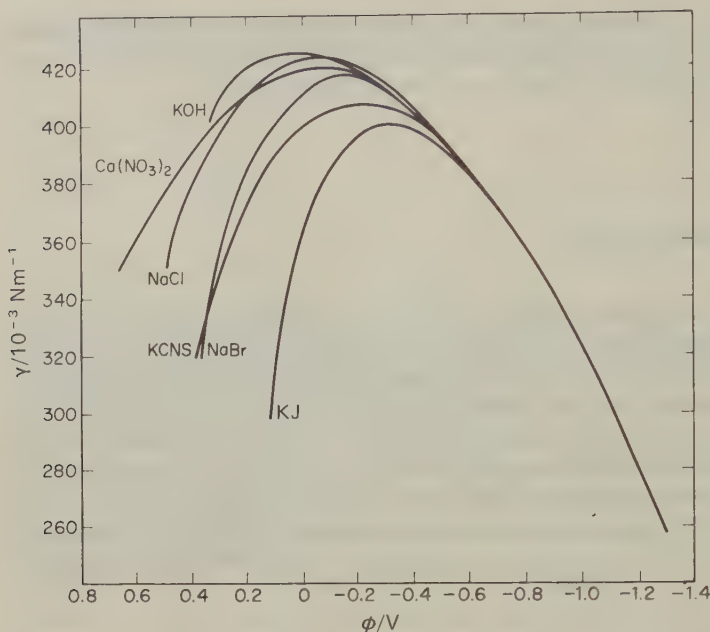


Abb. 11.22 Elektrokapillarkurven für Quecksilber im Kontakt mit verschiedenen Elektrolyten bei 291 K. Die Potentiale wurden auf das Potential ϕ eines Elektrolyten (NaF) ohne spezifische Adsorption bezogen. [D. C. Grahame, *Chem. Revs.* **41** (1947) 441.]

und andere Forscher befaßten sich mit der Thermodynamik der elektrischen Doppelschicht an ideal polarisierbaren Elektroden.

Grundlegend ist die LIPPMANNSche Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi} \right)_{T, P, \mu} = - \frac{Q}{\mathcal{A}} \quad [11.48]$$

Hiernach ist die Ladungsdichte auf der Elektrodenoberfläche gleich der Steigung der Elektrokapillarkurve. Diese Gleichung beruht auf der GIBBSSchen Gleichung [11.19]; ihre Aussage wird noch deutlicher, wenn wir sie als Gleichgewichtsbedingung schreiben:

$$\mathcal{A} d\gamma + Q d\Phi = 0 \quad (T, P \text{ und Zusammensetzung konstant})$$

Diese Gleichung besagt, daß die mit der Änderung der Oberflächenspannung verknüpfte Änderung der freien Energie gleich der Änderung des elektrischen Potentials durch die Oberflächenladung Q ist.

Aus [11.48] ergibt sich, daß dem Maximum einer Elektrokapillarkurve eine Ladungsdichte null entspricht. Für viele Elektrolyte beträgt das bei einer Ladungsdichte null an der Quecksilberoberfläche herrschende Potential 0,5 V (bezogen

auf eine n KCl-Kalomelektrode). Bei einigen Elektrolyten weicht das gemessene Potential beträchtlich von diesem Wert ab; dies ist meist auf eine *spezifische Adsorption von Ionen* an der Quecksilberoberfläche zurückzuführen. Für die meisten dieser Untersuchungen wurden Quecksilberelektroden verwendet, da sie einheitlich, rein und frei von mechanischen Spannungen sind. Die grundlegende Theorie läßt sich jedoch ebenso gut auf andere Elektroden und auf die Oberfläche von Membranen anwenden; die experimentellen Probleme sind allerdings erheblich schwieriger.

Die *Kapazität der elektrischen Doppelschicht* ist definiert als

$$C = \frac{1}{\mathcal{A}} \left(\frac{\partial Q}{\partial \Phi} \right)_{T, P, \mu} = \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \Phi^2} \right)_{T, P, \mu} \quad [11.49]$$

Messungen der Kapazität durch Wechselstrom-Brückenschaltungen werden oft zur Erzielung experimenteller Daten über Doppelschichten angewandt.

Polarisierbare Elektroden wurden bei physiologischen Untersuchungen ausgiebig verwendet, so z. B. zur Messung der Ruhepotentiale an Nervenmembranen und Muskelzellen sowie der Aktionspotentiale, die für die Nervenleitfähigkeit und die Muskelkontraktion verantwortlich sind.

19. Struktur der elektrischen Doppelschicht*

Die thermodynamische Theorie der elektrischen Doppelschicht kann uns zwar Informationen über die relative Adsorption von Ionen an einer Grenzfläche liefern, sie kann jedoch nichts über die statistische Verteilung der Ionenladungen aussagen. Wie bei der Theorie der Lösungen starker Elektrolyte von MILNER, DEBYE und HÜCKEL müssen wir auch hier elektrostatische Gleichungen einführen, um eine statistische Theorie der elektrischen Doppelschicht zu entwickeln. Die elektrostatische Theorie der Doppelschicht ist dabei in einer Hinsicht flexibler als die Theorie von Elektrolytlösungen: Jedes Ion kann unabhängig von seiner Wechselwirkung mit anderen Ionen mit der Elektrodenoberfläche in Wechselwirkung treten. Wir können also die vom elektrischen Feld herrührenden Effekte abtrennen von jenen, die auf die Konzentration an Ionen zurückzuführen sind; eine solche Unterscheidung erlaubt uns die Theorie von Elektrolytlösungen mit gegenseitig sich beeinflussenden Ionen nicht.

Das früheste Modell einer elektrischen Doppelschicht lieferte HELMHOLTZ (1879). Hiernach ist die Elektrodenoberfläche von einer dichten Schicht von Ionen bedeckt, die wiederum eine Schicht gelöster Ionen entgegengesetzter Ladung festhält (Abb. 11.23). Die Helmholtzsche Doppelschicht entspricht einem einfachen Kondensator mit parallelen Platten.

* S. hierzu G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 5. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1972

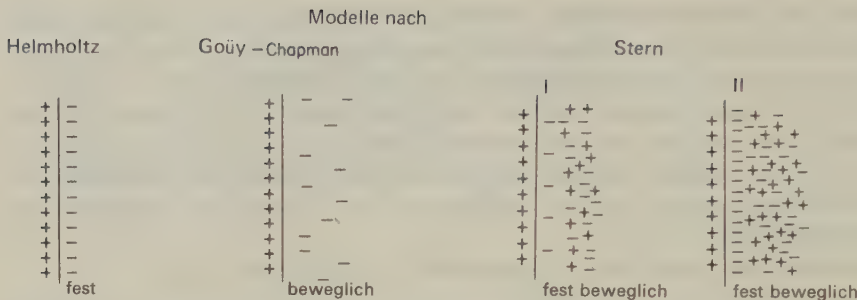


Abb. 11.23 Verschiedene Modelle für eine elektrische Doppelschicht. Beim Sternschen Modell wird (nach Grahame) eine innere, festsitzende, und eine äußere, bewegliche Schicht von Ionen angenommen.

Wenn λ der Abstand der entgegengesetzt geladenen Kondensatorplatten ist und ε die Dielektrizitätskonstante des Mediums, ergibt sich die Kapazität je Flächeneinheit der Grenzschicht zu $\varepsilon\varepsilon_0/\lambda$. Mit Q/\mathcal{A} für die Ladungsdichte der Grenzschicht erhalten wir für die Potentialdifferenz innerhalb der Doppelschicht:

$$\Delta\Phi = \frac{\lambda Q}{\varepsilon_0 \varepsilon \mathcal{A}}$$

Das Helmholtzsche Modell der elektrischen Doppelschicht gilt nur in erster Näherung, da die thermischen Bewegungen der Flüssigkeitsmolekeln und Ionen die Ausbildung einer starren Ladungsanordnung in der Grenzschicht verhindern.

Dies berücksichtigten GOÜY (1910) und CHAPMAN (1913) in ihrer Theorie der diffusen Doppelschicht mit einer statistischen Verteilung der Ionen im elektrischen Feld. Es ist zu beachten, daß diese Arbeiten gleichzeitig mit denen von MILNER über Elektrolytlösungen (1912) und lange vor der Aufstellung der Theorie der starken Elektrolyte von DEBYE und HÜCKEL (1923) durchgeführt wurden.

Die POISSON-BOLTZMANN-Gleichung [10.67] (S. 549) ist für diesen Fall eindimensional. Für die zweite Ableitung des Potentials nach x (Abstand von der Elektrodenoberfläche) gilt unter der Voraussetzung, daß $\Phi \rightarrow 0$ wenn $x \rightarrow \infty$:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum z_i e \cdot n_i^0 \exp(-z_i e \Phi / kT) \quad [11.50]$$

Hierin bedeuten n_i^0 die Konzentration der Ionen von der Art i im Inneren der Lösung, e die Elementarladung und z_i die Ladungszahl der Ionen. In dieser Beziehung steckt wieder die unbefriedigende Annahme einer konstanten effektiven Dielektrizitätskonstante ε im ganzen System, also auch in der unmittelbaren Umgebung der geladenen Elektrode.

Für einen symmetrischen binären Elektrolyten mit $z_- = -z_+$ gilt nach [11.50]:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} z \cdot e \cdot n^0 \left[\exp\left(-\frac{ze\Phi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\Phi}{kT}\right) \right]$$

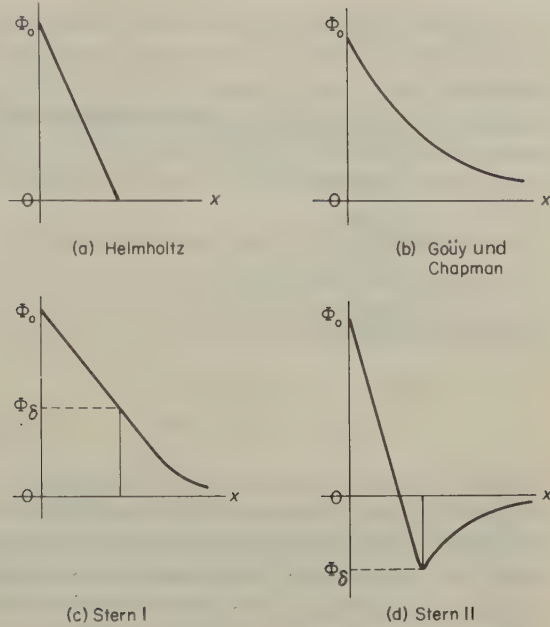


Abb. 11.24 Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand von der Elektrodenoberfläche für verschiedene Modelle elektrischer Doppelschichten.

und

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = \frac{2ze n^0}{\epsilon_0 \epsilon} \sinh\left(\frac{ze\Phi}{kT}\right) \quad [11.51]$$

Nach VERWEY und OVERBEEK schreiben wir

$$y = \frac{ze\Phi}{kT}, \quad w = \frac{ze\Phi_0}{kT}, \quad \kappa^2 = \frac{2n^0 e^2 z^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \quad \text{und} \quad \xi = \kappa x \quad [11.52]$$

Hierin ist Φ_0 das Potential an der Grenzfläche ($x = 0$). [11.52] können wir nun in der folgenden Form schreiben:

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \sinh y$$

Durch einmaliges Integrieren erhalten wir:

$$\frac{dy}{d\xi} = -2 \sinh\left(\frac{y}{2}\right) + C_1$$

Für $\xi = \infty$, $(dy/d\xi) = 0$ und $y = 0$ erhalten wir als Integrationskonstante $C_1 = 0$. Durch erneutes Integrieren erhalten wir

$$\ln \frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1} = -\zeta + C_2$$

Den Wert für C_2 finden wir durch Einsetzen der anderen Grenzbedingung:

$$y = w \quad \text{bei} \quad \zeta = 0:$$

$$C_2 = \ln \frac{e^{w/2} - 1}{e^{w/2} + 1}$$

Die endgültige Lösung ist also

$$e^{y/2} = \frac{e^{w/2} + 1 + (e^{w/2} - 1)e^{-\zeta}}{e^{w/2} + 1 - (e^{w/2} - 1)e^{-\zeta}} \quad [11.53]$$

Dies ist zwar eine recht stattliche Gleichung; bei ihrer graphischen Darstellung finden wir jedoch, daß sie einen angenähert exponentiellen Abfall des Potentials Φ in der Doppelschicht liefert (Abb. 11.24b). Die Größe κ^{-1} ist ein Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht und damit analog der DEBYESchen Dicke der Ionenwolke. Tab. 11.3 zeigt die für 298 K berechneten Werte für verschiedene Ionenkonzentrationen und Ionenwertigkeiten.

c mol dm ⁻³	$z = 1$ $\kappa^{-1}/\mu\text{m}$	$z = 2$ $\kappa^{-1}/\mu\text{m}$
10^{-5}	10^{-1}	$0,5 \cdot 10^{-1}$
10^{-3}	10^{-2}	$0,5 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	10^{-3}	$0,5 \cdot 10^{-3}$

Tab. 11.3 Dicke der elektrischen Doppelschicht berechnet nach der Theorie von GOÜY-CHAPMAN.

Mit der Potentialfunktion $\Phi(\kappa)$ können wir die Ladung je Flächeneinheit an der Elektrodenoberfläche (oder in der diffusen Grenzschicht) berechnen:

$$\frac{Q}{A} = - \int_0^\infty \varrho dx = -\varepsilon_0 \varepsilon \int_0^\infty \frac{d^2 \Phi}{dx^2} dx = -\varepsilon_0 \varepsilon \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x=0}$$

Die Ladungsdichte in der Grenzfläche kann also aus der initialen Steigung der Potentialfunktion erhalten werden.

Ein recht schwerwiegender Nachteil der Theorie von GOÜY und CHAPMAN ist, daß sie Ionen wie Punktladungen behandelt. Sie ergibt daher viel zu hohe Werte für die Ladungskonzentration in der unmittelbaren Nachbarschaft der Elektrodenoberfläche. Den endlichen Ionendurchmesser berücksichtigte STERN (1924) durch die Einführung einer adsorbierten Ionenschicht der Dicke δ ; diese Dicke sollte

etwa dem Ionendurchmesser entsprechen. Außerdem wurde angenommen, daß diese Ionenschicht fest an der Elektrodenoberfläche haften. Abb. 11.24c zeigt den Potentialverlauf $\Phi(x)$ für die Sternsche Modifikation I des Goüy-Chapman-Modells. Zunächst fällt das Potential in der festhaftenden STERNschen Schicht linear ab; anschließend gehorcht der Potentialverlauf dem Typ Goüy-Chapman für eine diffuse Ionenschicht. Den gesamten Potentialabfall in der diffusen Schicht nennt man Φ_δ .

Die Eigenschaften elektrischer Doppelschichten sind grundlegend für die theoretische Analyse des Verhaltens von Kolloiden; die Abstoßung zwischen gleichartig geladenen Doppelschichten bewirkt die Stabilität lyophober Sole (23-1).

20. Elektrokinetische Effekte

Sind zwei Elektrolytlösungen durch eine Membran oder ein poröses Diaphragma getrennt, dann beobachtet man beim Anlegen eines elektrischen Feldes oder einer Druckdifferenz einige interessante elektrokinetische Effekte. Abb. 11.25 zeigt schematisch zwei experimentelle Anordnungen zur Messung elektroosmotischer Effekte. Temperatur und Zusammensetzung der Lösungen sind konstant und

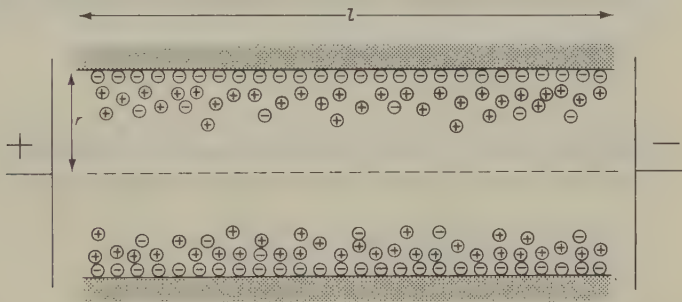


Abb. 11.25a Elektroosmotischer Fluß und elektroosmotischer Druck in einem Kapillarröhrchen (nach G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966).

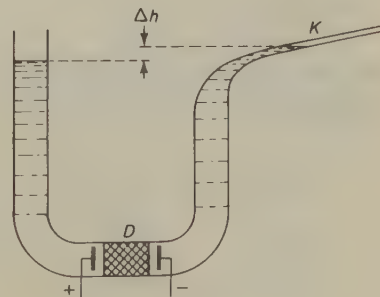


Abb. 11.25b Vorrichtung zur Messung des elektroosmotischen Druckes. Ein elektrisches Feld, das an beiden Seiten der porösen Trennwand (D) angelegt wird, verursacht im Gleichgewicht eine Druckdifferenz von Δh . (Nach G. Kortüm, loc. cit.)

gleich; die beiden Bereiche unterscheiden sich nur im hydrostatischen Druck ΔP und im elektrischen Potential $\Delta\Phi$. Ein derartiger Fall verlangt offensichtlich die Anwendung der Ungleichgewichtsthermodynamik.

Wenn wir unter dem Ladungsfluß die elektrische Stromstärke I und unter dem Materiefluß die Fließgeschwindigkeit J der Flüssigkeit verstehen, können die phänomenologischen Gleichungen in der folgenden Form geschrieben werden:

$$I = L_{11} \Delta\Phi + L_{12} \Delta P$$

$$J = L_{21} \Delta\Phi + L_{22} \Delta P$$

Für die Größen L_{12} und L_{21} gilt die ONSAGERSche Beziehung:

$$L_{12} = L_{21}$$

Die elektrokinetischen Effekte sind nun folgendermaßen definiert:

- (1) *Das Strömungspotential* ist die Potentialdifferenz bei einer Druckdifferenz von 1 und einer elektrischen Stromstärke von 0:

$$\left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta P} \right)_{I=0} = - \frac{L_{12}}{L_{11}}$$

- (2) *Die Elektroosmose* ist der Materiefluß in einem System von einheitlichem Druck, der von einem elektrischen Strom der Stärke 1 hervorgerufen wird:

$$\left(\frac{J}{I} \right)_{\Delta P=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}}$$

- (3) *Der elektroosmotische Druck* ist die von einer Potentialdifferenz von 1 hervorgerufene Druckdifferenz, wenn der Materiefluß 0 ist:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta\Phi} \right)_{J=0} = - \frac{L_{21}}{L_{22}}$$

- (4) *Der elektrophoretische Strom* ist der mit einem Materiefluß von 1 bei einer Potentialdifferenz von 0 verknüpfte Elektrizitätstransport:

$$\left(\frac{I}{J} \right)_{\Delta\Phi=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

Die ONSAGERSche Beziehung fordert, daß jeder osmotische Effekt mit einem Strömungseffekt verknüpft ist:

$$\left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta P} \right)_{I=0} = - \left(\frac{J}{I} \right)_{\Delta P=0} \quad [11.54]$$

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta\Phi} \right)_{J=0} = - \left(\frac{I}{J} \right) \quad [11.55]$$

Alle diese vier Effekte sind unabhängig voneinander meßbar; experimentelle Untersuchungen zeigten, daß die obigen Beziehungen gut erfüllt werden. Da sie aus der Ungleichgewichtsthermodynamik abgeleitet wurden, sollten sie für alle Systeme gültig sein, unabhängig von der Natur des Diaphragmas, das die beiden Lösungen trennt.

Elektrokinetische Phänomene wurden oft verwendet, um Informationen über die Eigenschaften elektrischer Doppelschichten an den Grenzflächen zwischen Elektrolytlösungen und Membranen zu gewinnen. Für Berechnungen dieser Art muß ein Modell der Doppelschicht eingeführt werden, und zwar in der Regel das von HELMHOLTZ oder STERN (Abb. 11.24). Eine derartige Rechnung ergab für den elektroosmotischen Druck in einer Kapillarröhre der Länge l und des Durchmessers r die folgende Beziehung:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta Q} \right)_{J=0} = \frac{8 \varepsilon_0 \varepsilon \zeta l}{r^2}$$

Hierin ist ζ das *Zeta-Potential* der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und festem Stoff. Die in der Doppelschicht wirksame Dielektrizitätskonstante ε des Lösemittels hat wahrscheinlich nicht denselben Wert wie die Dielektrizitätskonstante im Innern der Lösung; das ζ -Potential ist also das Ergebnis einer groben Mittelung, die man auf die Doppelschicht in einem fließenden Ungleichgewichtssystem angewandt hat. Der Zahlenwert von ζ ist in erster Näherung gleich dem Wert von Φ_δ in Abb. 11.24.

12. Kapitel

Elektrochemie II: Elektroden und Elektrodenreaktionen

If a piece of zinc and a piece of copper be brought in contact with each other, they will form a weak electrical combination, of which the zinc will be positive, and the copper negative; this may be learnt by the use of a delicate condensing electrometer; or by pouring zinc filings through holes, in a plate of copper, upon a common electrometer; but the power of the combination may be most distinctly exhibited in the experiments, called Galvanic experiments, by connecting the two metals, which must be in contact with each other, with a nerve and muscle in the limb of an animal recently deprived of life, a frog for instance; at the moment the contact is completed, or the circuit made, one metal touching the muscle, the other the nerve, violent contractions of the limb will be occasioned.

HUMPHRY DAVY (1812)*

Im 10. Kapitel haben wir uns mit der physikalischen Chemie von Elektrolytlösungen befaßt, im folgenden wollen wir uns der Thermodynamik und Kinetik von Elektrodenreaktionen zuwenden. Diese kommen zustande, wenn man metallisch leitende Elektroden in elektrolytisch verbundene Elektrolytlösungen taucht und die Elektroden ihrerseits metallisch leitend verbindet. Die Reaktion an der Oberfläche einer Elektrode besteht immer in einer Ladungsübertragung, gewöhnlich in einer Übertragung von Elektronen auf neutrale Molekeln oder Ionen, oder umgekehrt in einer Übertragung von Elektronen auf eine Elektrode. Eine Elektrode, die als Elektronenquelle wirkt, nennt man eine *Kathode*; sie wirkt reduzierend. Eine Elektrode, die Elektronen aufnimmt, nennen wir eine *Anode*; sie wirkt oxidierend.

Wenn man zwei Elektroden in eine gemeinsame Elektrolytlösung oder in zwei elektrolytisch miteinander verbundene Elektrolytlösungen taucht und metallisch verbindet, erhält man eine *elektrochemische Zelle*. Wenn die Zelle so zusammengestellt ist, daß sie die freie Energie eines physikalischen oder chemischen Vorganges in freie elektrische Energie verwandelt, dann nennen wir sie eine *galvanische Zelle*. Eine Zelle, bei der unter Zufuhr äußerer elektrischer Energie ein physikalischer oder chemischer Vorgang erzielt wird, nennt man eine *elektrolytische Zelle*.

* *Elements of Chemical Philosophy*; J. Johnson & Co., London 1812. Diese interessante Arbeit wurde das »erste Lehrbuch für physikalische Chemie« genannt.

1. Definitionen für Potentiale

Um Elektrodenphänomene diskutieren zu können, müssen wir zunächst die verschiedenen Potentialdifferenzen, die in einem System aus mehreren Phasen und Grenzflächen entstehen können, definieren. Wir folgen dabei den Definitionen und Symbolen, die im wesentlichen auf ERICH LANGE zurückgehen.

Wir wollen zunächst rein elektrostatische Effekte betrachten. Hierbei erinnern wir uns daran, daß es stets möglich ist, eine Differenz des elektrostatischen Potentials (V) zwischen zwei Punkten in der gleichen Phase oder zwischen zwei Stücken derselben chemischen Substanz zu definieren und zu messen. Ein Maß für eine solche Potentialdifferenz ist die Arbeit (VC), die wir aufbringen müssen, um eine Vergleichsladung von einem Punkt zu einem anderen Punkt zu bringen. In der elektrostatischen Theorie ist dieser Arbeitsbetrag festgelegt durch die Verteilung der elektrischen Punktladungen in dem Medium, durch welches die Vergleichsladung bewegt wird. Wenn diese Vergleichsladung jedoch durch die Grenzschicht zwischen zwei verschiedenen Phasen hindurchbewegt wird, tragen auch Unterschiede des chemischen Potentials zu diesem Arbeitsbetrag bei. Da die Vergleichsladung physikalisch-chemisch in Wechselwirkung mit dem Medium steht, wirken sich Unterschiede im chemischen Potential auch auf den Arbeitsbetrag für das Verschieben der Vergleichsladung aus. Es gibt keinerlei Möglichkeit, den »chemischen« vom rein »elektrostatischen« Arbeitsbetrag zu unterscheiden. Dies ist auch der Grund dafür, weswegen es unmöglich ist, eine rein elektrostatische Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Phasen zu messen. Auf diese Restriktion hat zuerst GIBBS hingewiesen; sie wurde später erneut von GUGGENHEIM bekräftigt.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung definieren wir nun verschiedene Potentiale. Abb. 12.1a zeigt eine Kugel aus einem homogenen Material (Phase α), die sich im Vakuum befindet. Die Kugel soll elektrisch leitend sein und eine (Überschuß-)Ladung Q tragen. Für irgendeinen Punkt im Abstand r vom Mittelpunkt der Kugel ist das elektrostatische Potential $\mathcal{V} = Q/4\pi\epsilon_0 r$ (vgl. [10.49]). (Im Abstand $r = \infty$ wird $\mathcal{V} = 0$.) Wir bringen nun eine gleichsinnige Vergleichsladung ($Q = 1$) aus unendlicher Entfernung ($\mathcal{V} = 0$) bis auf einen Abstand von etwa 10 nm an die Oberfläche der Phase α ; in diesem Falle spielen induzierte Kräfte und chemische Veränderungen in der Phase α , die von der sich nähernden Ladung hervorgerufen werden könnten, noch keine Rolle. Anschließend bewegen wir die Ladung weiter durch das Gebiet kurzreichender Wechselwirkungskräfte in Richtung auf die Phase α . Abb. 12.1b zeigt, daß \mathcal{V} bei Annäherung der Vergleichsladung an die Oberfläche zunächst proportional $1/r$ zunimmt; unter-schreitet der Abstand die Reichweite der kurzreichenden Wechselwirkungskräfte, bleibt das Potential zunächst nahezu konstant. Das *äußere Potential* oder *VOLTA-Potential* ψ ist nun als die Arbeit definiert, die notwendig ist, um die Vergleichsladung aus unendlicher Entfernung an die Grenze der kurzreichenden Wechselwirkungskräfte (etwa 10 nm) zu bringen. Diese Größe ψ ist meßbar, da sie nichts anderes ist als die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten im gleichen Medium (hier das Vakuum).

Die Oberfläche der Phase α stellt gewöhnlich eine elektrische Doppelschicht dar, für deren Bildung es verschiedene Ursachen gibt. In einer Wasseroberfläche z. B. orientieren sich die Molekeldipole so, daß die negativen Enden (Sauerstoffatome) ins Innere, die positiven hingegen nach außen zeigen. Bei Metalloberflächen können sich besonders energiereiche Elektronen aus dem Gitter lösen und bilden dann

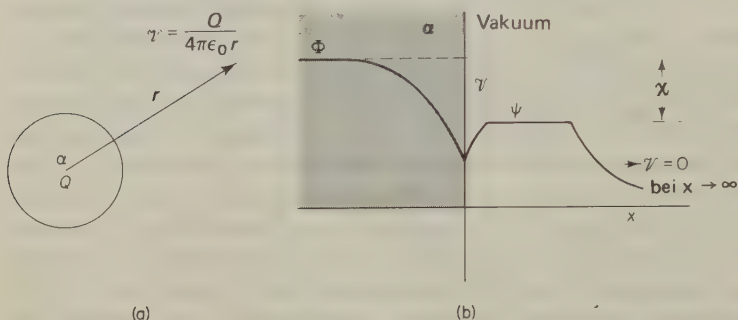


Abb. 12.1 (a) Elektrostatistisches Potential im Abstand r vom Mittelpunkt einer einheitlich geladenen Kugel aus der Phase α (Vakuum). (b) Elektrostatistische Potentiale, gemessen als die an einer positiven Vergleichsladung verrichtete Arbeit, wenn die Vergleichsladung aus unendlicher Entfernung ins Innere der Phase α gebracht wird.

eine negative Schicht auf der Metalloberfläche; die positive Gegenschicht wird durch direkt darunterliegende Metallionen gebildet. Dipolare Schichten dieser Art tragen zur Gesamtladung nicht bei; dennoch muß beim Transport einer Ladung durch solch eine Schicht Arbeit verrichtet werden. Um unsere Vergleichsladung von einem Punkt gerade außerhalb der Oberfläche durch die Grenzschicht hindurch ins Innere der Phase α zu transportieren, müssen wir also weitere Arbeit aufwenden. Die auf diese dipolare Grenzschicht zurückzuführende Änderung des elektrischen Potentials nennen wir das *Oberflächenpotential* χ .

Das *innere Potential* oder *GALVANI-Potential* ist nun folgendermaßen definiert:

$$\Phi = \psi + \chi$$

Hierin wird ψ durch die Oberflächenladung Q und χ durch die elektrische Doppelschicht bestimmt. Weder Φ noch χ lassen sich experimentell bestimmen; die Vergleichsladung im Medium α verändert nämlich die Elektronenstruktur in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft in einer Weise, die wir »chemisch« nennen. Chemische Arbeitsbeträge aber können wir nicht von solchen unterscheiden, die auf die rein elektrostatischen Potentiale χ und Φ zurückzuführen sind. Das Ergebnis der chemischen Wechselwirkung können wir jedoch durch das chemische Potential μ ausdrücken.

Obwohl der elektrostatische und der chemische Anteil an der Gesamtarbeit grundsätzlich nicht zu trennen sind, können wir eine elektrochemische potentielle Energie (elektrochemisches »Potential«) als Summe aus elektrischer und chemischer

Arbeit beim Durchtritt einer Ladung durch die Phasengrenze definieren. Für die elektrochemische potentielle Energie $\tilde{\mu}_i$ eines Mols einer Spezies i in der Phase α gilt formal:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad [12.1]$$

Hierin bedeutet z_i die Ladungszahl (mit Vorzeichen) der Ionen der Spezies i und F die Ladung von einem Faraday. Die Spezies i könnte z. B. ein Na^+ -Ion, die Phase α eine NaCl -Lösung sein. Alternativ könnte die geladene Spezies ein Ag^+ -Ion und die Phase α ein Stück Silber sein. Nicht selten ist die Spezies i ein Elektron. In der Festkörperphysik nennt man die elektrochemische potentielle Energie eines Elektrons die *FERMI-Energie*.

Die Gleichgewichtsbedingung für ungeladene Spezies (6-5) kann auch auf Ionen angewandt werden. Im Gleichgewicht gilt für die Verteilung einer Spezies i zwischen den Phasen α und β :

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad [12.2]$$

Mit den meßbaren Größen $\tilde{\mu}_i$ und ψ läßt sich eine weitere meßbare potentielle Energie formulieren, die einige Bedeutung erlangt hat:

$$FT_i = \tilde{\mu}_i - z_i F \psi \quad [12.3]$$

Die Größe T_i ist das *Austrittspotential*, FT_i ist die molare *Austrittsarbeit* (vgl. [13.33]). FT_i definiert die Arbeit, die man verrichten muß, um eine geladene Spezies i aus dem Inneren einer Phase bis zu einem Punkt zu bringen, der sich gerade außerhalb des Bereiches der eigentlichen Grenzschicht befindet, also etwa 10 nm von der Oberfläche entfernt. Diese Austrittsarbeit kann durch thermionische oder photoelektrische Methoden bestimmt werden.

Grenzt eine Phase α nicht an das Vakuum, sondern an eine zweite Phase β , dann können wir die oben definierten Potentiale zur Definition von *Potentialdifferenzen* zwischen verschiedenen Phasen verwenden. Wenn sich an der Oberfläche der Phase α festsitzende Ladungen befinden, werden sich die (beweglich gedachten) Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens in der Phase β in unmittelbarer Nachbarschaft zur Grenzschicht so anordnen, daß die lokale Elektroneutralität so genau wie möglich erreicht wird. Die Natur dieser *elektrischen Doppelschicht* ist von großer Bedeutung bei vielen Grenzflächenphänomenen und für das Verhalten vieler kolloidaler Dispersionen. Das Potential dieser Doppelschicht ist das Galvani-Potential Φ ; es kann nicht direkt gemessen werden.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit ergibt sich bei der Anwendung von Differentialgleichungen, die sich aus einer elektrostatischen Theorie von Punktladungen in homogenen, strukturlosen, flüssigen oder gasförmigen Medien, die durch die Dielektrizitätskonstante ϵ charakterisiert sind, herleiten. Die realen chemischen Systeme, auf die diese Differentialgleichungen angewandt werden, bestehen nämlich aus Molekeln und Ionen mit einer elektrischen »Mikrostruktur«, die sich

gegenüber den Vergleichsladungen nicht inert verhält. Dies ist vor allem bei der Theorie starker Elektrolyte nach DEBYE und HÜCKEL zu bedenken (10-21 ff.).

2. Die Differenz der elektrischen Potentiale (Spannung) einer galvanischen Zelle

Eine Elektrode, die in eine Lösung von Ionen taucht, die sich mit ihr in ein elektrochemisches Gleichgewicht setzen, nennen wir eine *Halbzelle*. Durch Kombination zweier Halbzellen entsteht eine *elektrochemische Zelle*. Dient diese zur Erzeugung von Elektrizität, nennen wir sie eine *galvanische Zelle*. Einer *elektrolytischen Zelle* wird zur Erzeugung eines elektrochemischen Vorganges von außen Strom zugeführt. Der einfachste Fall einer Halbzelle ist eine Metallelektrode, die in eine Lösung von Ionen dieses Metalls taucht. Wir kennzeichnen diese Halbzelle durch ein Symbol, das die am Elektrodengleichgewicht beteiligten Spezies enthält: $Mt | Mt^{z+}(a)$; in Klammern wird die Aktivität (oder die Konzentration) der Metallionen in der Lösung angegeben.

Jeder Halbzelle kann ein Elektrodenpotential zugeschrieben werden. Einzelpotentiale sind grundsätzlich nicht bestimmbar, sehr wohl jedoch Potentialdifferenzen. Wenn wir zwei Systeme aus jeweils einer metallischen und einer Elektrolytphase so zusammenstellen, daß die Elektrolyte in geeigneter Weise leitend verbunden sind, dann besteht zwischen gleichartigen metallischen Ableitungen (z. B. Cu-Draht) eine definierte und meßbare Potentialdifferenz.

Das in Abb.12.2 als Beispiel für eine typische elektrochemische Zelle gezeigte DANIELL-Element besteht aus einer Zinkelektrode, die in eine Lösung von 1,0 m $ZnSO_4$, und aus einer Kupferelektrode, die in eine Lösung von 1,0 m $CuSO_4$

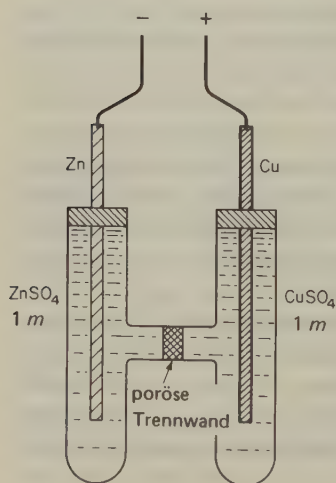


Abb. 12.2 Das Daniell-Element als typische elektrochemische Zelle.

taucht. Die beiden Lösungen stehen über eine poröse Trennwand in Verbindung; diese ermöglicht die Ionenwanderung, verhindert aber eine schnelle Durchmischung der Lösungen durch gegenseitige Diffusion. Für dieses Element gilt das folgende Zellsymbol:

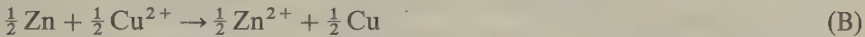


Die senkrechten Striche charakterisieren Phasengrenzen. Wenn die Elektrolytbrücke zugleich das Diffusionspotential eliminiert (12-5, 12-16), wird für sie ein Doppelstrich $||$ gesetzt.

Die Differenz ($\Delta\Phi$) der Galvani-Potentiale dieser elektrochemischen Zelle ist in Vorzeichen und Größe gleich dem elektrischen Potential eines metallischen Leiters auf der rechten Seite des Zellsymbols, minus dem elektrischen Potential eines gleichen Leiters auf der linken Seite des Zellsymbols:

$$\Delta\Phi := \Phi_{\text{rechts}} - \Phi_{\text{links}} \quad [12.4]$$

Wir benötigen nun noch eine weitere Konvention, die die tatsächlich stattfindende Zellenreaktion zum Zellsymbol in der jeweils gewählten Schreibweise in Beziehung setzt. Schreiben wir die chemische Reaktion folgendermaßen:



dann impliziert das Zellsymbol (A), daß die Reaktion (B) stattfindet, wenn *positive Elektrizität* von links nach rechts durch die *Zelle* fließt. Verbinden wir die Elektroden der Zelle gemäß dem Zellsymbol A mit einem metallischen Leiter, so fließt positive Elektrizität durch den Elektrolyten von links nach rechts, und $\Delta\Phi$ erhält das positive Vorzeichen. (Wenn wir allerdings das Verhältnis $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ extrem klein machen würden, flösse der Strom in umgekehrter Richtung.) Durch den *äußeren Stromkreis* fließen die *Elektronen* von links nach rechts.

Wir können diese Regel auch folgendermaßen ausdrücken: Das Zellsymbol wird so geschrieben, daß bei der Reaktion an der linken Elektrode Elektronen an den äußeren Stromkreis abgegeben werden, wogegen bei der Reaktion an der rechten Elektrode Elektronen aus dem äußeren Stromkreis aufgenommen werden. An der linken Elektrode findet daher eine Oxidation, an der rechten eine Reduktion statt.

3. Die elektromotorische Kraft (EMK) und ihre Messung

Die elektromotorische Kraft E einer Zelle ist definiert als der Grenzwert, den die Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ annimmt, wenn die Stromstärke gegen 0 geht:

$$E := \Delta\Phi_{(I \rightarrow 0)} \quad [12.5]$$

Die – nahezu – stromlose Messung der *EMK* ist mit einer Potentiometerschaltung möglich, die von POGGENDORF beschrieben wurde (Abb. 12.3). Der Schleifdraht hat eine gleichmäßige Dicke und ist mit Hilfe einer Skala so eingeteilt, daß zu jeder Einstellung des Schleifkontakts eine bestimmte Spannung gehört. Zunächst stellen wir den zweipoligen Schalter auf die Position *S* (Normalelement) und setzen den Schleifkontakt auf die Spannung des Normalelements; anschließend wird der Rheostat so eingestellt, daß kein Strom durch das Galvanometer *G* fließt. Bei die-

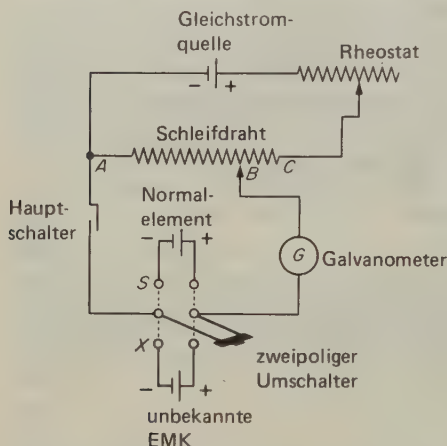


Abb. 12.3 Poggendorfsche Kompensationschaltung für die Messung einer unbekannten *EMK* (Potentiometerschaltung).

ser Einstellung ist die Potentialdifferenz zwischen *A* und *B*, also das Produkt IR über dem Abschnitt *AB* des Schleifdrahtes, gerade so groß (jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen) wie die *EMK* des Normalelements. Anschließend schalten wir um auf die Position *X* (unbekannte *EMK*) und stellen den Schleifkontakt wiederum so ein, daß kein Strom durch das Galvanometer fließt. Die zu messende *EMK* können wir nun direkt an der Skala des Schleifdrahtes ablesen.

Als Normalelement dient meist das WESTON-Element (Abb. 12.4). Es besteht aus einer Cadmiumamalgam- und einer Quecksilberelektrode; der gemeinsame Elektrolyt besteht aus einer gesättigten Lösung von Cadmiumsulfat und Mercuro-sulfat. Das Zellsymbol ist daher



Für die Zellenreaktion gilt:



Die *EMK* dieses Elements bei 293,15 K wurde durch internationale Vereinbarung gleich 1,01830 Volt gesetzt.

Für die *EMK* bei θ °C gilt (nach G. KORTÜM, loc. cit.) die folgende Beziehung:

$$E = [1,01830 - 4,06 \cdot 10^{-5} (\theta - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (\theta - 20)^2] \text{ Volt}$$

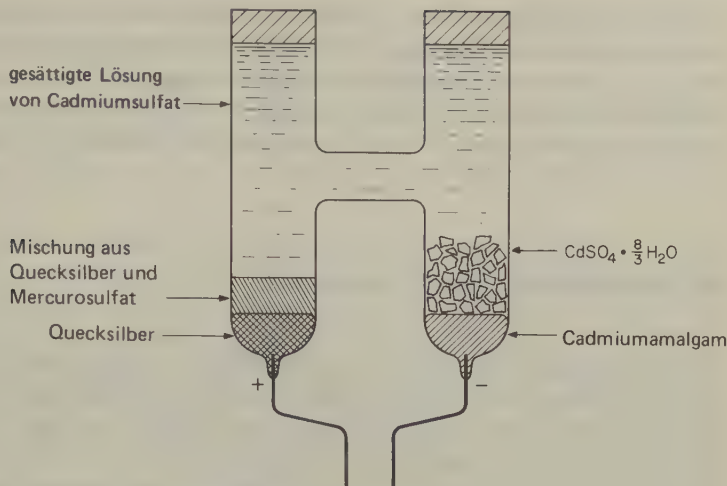


Abb. 12.4 Das Westonsche Normalelement.

Die EMK dieses Elements beträgt bei 298,15 K daher 1,01807 V. Ein besonderer Vorzug dieses Elements ist der kleine Temperaturkoeffizient der EMK. Da die in verschiedenen Laboratorien verwendeten WESTON-Elemente geringfügig in ihrer EMK abweichen können, sollten die für Präzisionsmessungen verwendeten Elemente von Zeit zu Zeit geeicht werden (z. B. durch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Braunschweig oder durch Vergleich mit einem geeichten Element).

Die Genauigkeit der Kompensationsmethode für EMK-Messungen wird nur durch die Genauigkeit der Vergleichs-EMK und der verschiedenen Widerstände im Stromkreis begrenzt. Die Empfindlichkeit der Methode wird wiederum durch die Empfindlichkeit des Galvanometers begrenzt, mit dem unbekannte und Vergleichs-EMK aufeinander abgestimmt werden, sowie durch die Genauigkeit der Temperaturregulierung. Ein solcher Kompensationsstromkreis läßt sich ohne große Schwierigkeiten so abgleichen, daß die Stromstärke unter 10^{-12} A liegt. Damit ist für alle praktischen Zwecke die Bedingung der Stromlosigkeit für die Messung elektromotorischer Kräfte hinreichend genau erfüllt.

Wir können eine EMK formal als die Differenz zwischen den Galvani-Potentialen der verschiedenen Phasen in einer elektrochemischen Zelle ausdrücken. Für das Daniell-Element (Abb. 12.2) können wir z. B. schreiben:

$$E = (\Phi_{\text{Cu}} - \Phi_{\text{Cu}^{2+}}) + (\Phi_{\text{Cu}^{2+}} - \Phi_{\text{Zn}^{2+}}) + (\Phi_{\text{Zn}^{2+}} - \Phi_{\text{Zn}}) + (\Phi_{\text{Zn}} - \Phi'_{\text{Cu}})$$

Die Größe Φ'_{Cu} bezieht sich auf die von der Zinkelektrode kommende Kupferableitung. Es ist daher:

$$E = \Phi_{\text{Cu}} - \Phi'_{\text{Cu}} = \Delta\Phi_1 + \Delta\Phi_2 + \Delta\Phi_3 + \Delta\Phi_4$$

Jede Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ trägt also zur *EMK* der Anordnung bei; damit reduziert sich aber die alte Kontroverse um den Ursprung der *EMK* auf die Frage der relativen Größen der einzelnen Potentialdifferenzen $\Delta\Phi$. Diese können jedoch nicht gemessen werden, und so bliebe als einziger Weg zur Lösung der Frage die Berechnung der Werte für $\Delta\Phi$ nach irgendwelchen Modellvorstellungen.

4. Die Polarität einer Elektrode

Beim Anschließen einer elektrochemischen Zelle an ein Potentiometer verbinden wir die positiven und negativen Ableitungen der Zelle mit den positiven und negativen Ausgängen des Potentiometers. Die Polung der Potentiometerausgänge wird durch die des Normalelements bestimmt. Um Gleichgewicht erzielen zu können, muß die positive Elektrode des Normalelements durch den äußeren Stromkreis mit der positiven Elektrode des zu messenden Elements verbunden werden. Wir brauchen uns dabei keine Gedanken darüber zu machen, welche Elektrode der zu messenden Zelle + und welche – ist. Wenn sich die Stromkreise auskompensieren lassen, war die Polung richtig; läßt sich eine Auskompensation nicht erreichen, dann war sie falsch. Die richtige Polung läßt sich also empirisch in wenigen Minuten feststellen.

Man könnte sich nun fragen, woher EDUARD WESTON 1892 bei der Zusammenstellung seiner Normalelemente wußte, daß die Cadmiumelektrode den negativen Pol bildete. Die Antwort hierauf führt uns zurück zum Zeitpunkt der Entscheidung über das Vorzeichen der beiden Arten von Elektrizität, nämlich der durch Reiben von Glas und der durch Reiben von Bernstein oder anderen Harzen gewonnenen Elektrizität. Als FRANKLIN seine Theorie des elektrischen Flusses aufstellte, wählte er die am Glas auftretende als die eigentliche Elektrizität; diese bekam also das positive Vorzeichen. Die bei Harzen beobachtete Art von Elektrizität wurde daher als Defektelektrizität aufgefaßt und erhielt das negative Vorzeichen. FRANKLIN hätte natürlich geradeso gut die umgekehrte Wahl treffen können – die Zuordnung der Bezeichnungen war gänzlich willkürlich.

Später stellte sich dann heraus, daß unsere Erde in bezug auf die Vorzeichen der der Elektrizität nicht symmetrisch ist. Die Träger der positiven Elektrizität sind die mit Masse behafteten positiven Ionen; Träger der negativen Elektrizität sind jedoch im einfachsten Falle die viel leichteren Elektronen. Ein positives Ion ist ein Atom, das eines oder mehrere Elektronen verloren hat. Wenn wir heute vor der Wahl stünden, die FRANKLIN damals hatte, dann würden wir zweifellos die von ihm gewählten Vorzeichen umkehren und damit die semantische Schwierigkeit vermeiden, negative Träger eines positiven Fluidums annehmen zu müssen.

Wie auch immer: In der Elektrizitätslehre werden die positiven und negativen Vorzeichen übereinstimmend gesetzt. Wenn wir sagen, daß der mit der Cadmiumelektrode im WESTON-Element verbundene Kupferdraht negativer ist als der mit der Quecksilberelektrode verbundene Kupferdraht, dann verstehen wir hierunter,

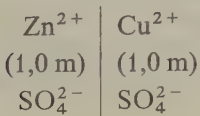
daß der erstere einen Überschuß an jener Art von Elektrizität besitzt, die auch beim Reiben von Bernstein mit einem Katzenfell entsteht.

5. Reversible Zellen

Bei Stromfluß findet an jeder Halbzelle eines Elements eine chemische Veränderung statt. Kann diese im Grenzfalle ($I \rightarrow 0$) mit demselben Arbeitsaufwand rückgängig gemacht werden, der durch die Veränderung erzielt wurde, nennen wir die Halbzelle *reversibel*. Kombinieren wir zwei reversible Halbzellen, so entsteht ein *reversibles Element*. Die genaue Umkehrbarkeit des chemischen Vorgangs bei unveränderter Natur der Elektroden ist eine Voraussetzung für die thermodynamische Reversibilität einer Zelle; diese läßt sich experimentell verifizieren. Die Zelle wird zunächst in eine Potentiometerschaltung eingebaut. Anschließend mißt man die *EMK* der Zelle unter drei verschiedenen Bedingungen: (a) mit einem kleinen Stromfluß in einer Richtung, (b) unter möglichst vollständiger Kompensation (minimaler Stromfluß) und (c) unter einem kleinen Stromfluß in der Gegenrichtung. Wenn eine Zelle reversibel ist, dann ändert sich die Zellenspannung bei diesen Versuchen nur wenig; außerdem stellt die bei Stromlosigkeit gemessene *EMK* keine Diskontinuität in den Meßwerten für die Zellenspannung unter verschiedenen Bedingungen dar.

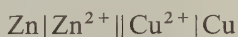
Die Irreversibilität einer Zelle erkennt man daran, daß sich die unter Stromlosigkeit gemessene Spannung trotz konstant gehaltener Bedingungen (T , P , Aktivität der Ionen im Elektrolyten) nicht definieren läßt, daß ihr Zahlenwert z. B. davon abhängt, ob die Zelle zuvor Strom geliefert hat oder als elektrolytische Zelle diente. Dies bedeutet, daß sich die chemische Natur der Elektrode(n) bei Stromdurchgang ändert. Beispiele hierfür sind die Beladung von Elektroden mit Gasen (H_2 , O_2), die chemisorbiert werden, oder die gleichzeitige Abscheidung verschiedener Metalle an einer Elektrode.

Eine andere Quelle der Irreversibilität bei Zellen ist die Elektrolytbrücke. An der Grenzfläche zwischen der $ZnSO_4$ - und $CuSO_4$ -Lösung eines DANIELL-Elements (Abb. 12.2) haben wir die folgende Situation:



Wenn wir einen schwachen Strom von links nach rechts durch die Zelle schicken, wird der Strom in dieser Richtung durch Zn^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen transportiert. Lassen wir den Strom jedoch in der umgekehrten Richtung fließen, dann wird er von rechts nach links durch Cu^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen durch die poröse Wand transportiert. Eine Zelle mit einem solchen Diaphragma ist also notwendigerweise irreversibel, es sei denn, der Elektrolyt wäre auf beiden Seiten derselbe.

Bevor wir auf solche Zellen die thermodynamischen Gesetze für reversible Prozesse anwenden können, müssen wir durch einen *Stromschlüssel* oder eine *Salzbrücke* das Diffusionspotential (12-16) eliminieren. Ein solcher Stromschlüssel besteht aus einem Ω -förmigen Heber, der mit einer konzentrierten Salzlösung (z. B. KCl oder KNO_3) gefüllt ist; die Ionen dieses Salzes sollten die gleiche Beweglichkeit haben. Um die Vermischung der Salzlösung mit dem Elektrolyten in den beiden Halbzellen auf ein Minimum herabzudrücken, kann die Salzlösung zu einem Gel verdickt werden, z. B. mit Agar-Agar. Der Strom wird nun praktisch gänzlich durch die Ionen des »Brückensalzes« durch die Brücke transportiert. An der Stelle, wo die Schenkel des Hebers in die Halbzellen eintauchen, finden zwar immer noch irreversible Vorgänge statt; diese können jedoch so gering gehalten werden, daß ihr Einfluß vernachlässigt werden kann. Wenn bei Zellen durch einen derartigen Stromschlüssel irreversible Prozesse und das Diffusionspotential eliminiert wurden, setzt man für diesen Stromschlüssel einen senkrechten Doppelstrich:



Noch besser lassen sich irreversible Vorgänge in einer Zelle dadurch vermeiden, daß ein gemeinsamer Elektrolyt verwendet wird. Ein Beispiel hierfür ist das WESTON-Normalelement. Aber auch in solchen Zellen können Änderungen in der Elektrolytkonzentration um die Elektroden herum kleine, irreversible Effekte hervorrufen.

6. Freie Energie und reversible *EMK*

Die an einer Ladung Q bei einer Veränderung des Potentials um einen Betrag von $\Delta\Phi$ verrichtete Arbeit ist $Q\Delta\Phi$. Wir betrachten eine Zelle, in der $|z|$ Äquivalente der Ausgangsstoffe in Reaktionsprodukte verwandelt werden. Hierzu muß eine Elektrizitätsmenge von $|z|F$ Coulomb durch die Zelle fließen. Gleichzeitig werden durch den äußeren Stromkreis $|z|F$ Coulomb an Elektronen transportiert. Für die an der Zelle verrichtete elektrische Arbeit gilt daher $-|z|FE$.

Unter reversiblen Bedingungen ist die an der Zelle verrichtete Arbeit gleich der HELMHOLTZschen freien Energie: $w = \Delta A$ (3-14). Wenn wir die mechanische Arbeit ($P\Delta V$) berücksichtigen, die bei konstantem Druck an den verschiedenen Phasen in der Zelle verrichtet wird, dann gilt:

$$\Delta A = - \sum_{\alpha} P^{\alpha} \Delta V^{\alpha} - |z|FE$$

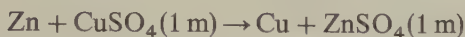
Nach [3.35] ist aber

$$\Delta G = \Delta A + \sum_{\alpha} P^{\alpha} \Delta V^{\alpha}$$

Es ist daher:

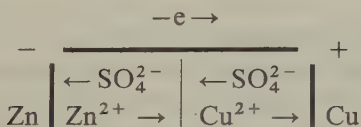
$$\Delta G = -|z|FE \quad [12.6]$$

Die reversible EMK ist also gleich der Änderung der freien Enthalpie je Ladungseinheit beim Ablauf der Zellenreaktion. (Wenn wir die Ladungseinheit in Coulomb angeben, erhalten wir die freie Enthalpie in Joule.) Bei 298 K hat das DANIELL-Element eine EMK von 1,100 V. Für die Zellenreaktion gilt also:



$$\Delta G = -2 \cdot 96487 \cdot 1,100 \text{ VC} = -212271 \text{ J}^*$$

Eine Reaktion kann nur dann spontan ablaufen, wenn $\Delta G < 0$ ist. Folglich verläuft eine Zellenreaktion spontan, wenn $E > 0$ ist. Die Zellenreaktion verläuft dann in der angeschriebenen Weise von links nach rechts. Die linke Elektrode wird oxidiert; die hierbei entstehenden positiven Ionen wandern durch die Zelle von links nach rechts. In gleicher Richtung fließen die Elektronen durch den äußeren, metallischen Leiter. Liefert ein Daniell-Element Strom, dann gilt das folgende Symbol:



7. Entropie und Enthalpie von Zellenreaktionen

Mit der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung [3.52] und der im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten Beziehung $\Delta G = -|z|FE$ können wir die Enthalpie und Entropie einer Zellenreaktion aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK berechnen. (Hierbei ist zu beachten, daß die von reversiblen Zellen bei der Zellenreaktion aufgenommene Wärme $T\Delta S$ und nicht ΔH ist.) Es gilt:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad [12.7]$$

Bei konstanter Temperatur ist:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

* Eine andere nützliche Einheit für die elektrische Arbeit ist das Volt · Faraday (VF); es ist 1 VF = 96485 Joule. Ein VF je Mol entspricht 1 eV je Molekel. Für das Daniell-Element ist $\Delta G = 2 \cdot 1,100 \text{ VF} = -2,200 \text{ VF}$ bei 298 K.

Für einen elektrochemischen Vorgang gilt also:

$$\Delta H = -|z|FE + |z|FT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad [12.8]$$

Wir wollen diese Beziehungen auf das WESTON-Element anwenden. Experimentell bestimmt wurden für 298,15 K, $E = 1,01807 \text{ V}$ und $dE/dT = -4,600 \cdot 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$. Hiermit erhalten wir $\Delta G = -2 \cdot 96485 \cdot 1,01807 \text{ J} = -196457 \text{ J}$ und $\Delta S = 2(96485)(-4,600 \cdot 10^{-5}) \text{ J K}^{-1} = -8,877 \text{ J K}^{-1}$. Für 298,15 K ist $T\Delta S = 298,15(-8,877) \text{ J} = -2647 \text{ J}$ und $\Delta H = (-196457 - 2647) \text{ J} = -199104 \text{ J}$.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der *EMK* galvanischer Zellen führte NERNST zur Entdeckung des III. Hauptsatzes der Thermodynamik.

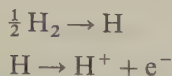
8. Verschiedene Arten von Halbzellen (Elektroden)

Die einfachsten Halbzellen bestehen aus einer *Metallelektrode*, die in eine Lösung mit Ionen dieses Metalls eintaucht, also z. B. aus einem Silberblech in einer Lösung von Silbernitrat. Das Elektrodensymbol für den einfachsten Fall einwertiger Metallionen ist $\text{Mt}|\text{Mt}^+$ (*c*). Hierin bedeutet *c* die molare Konzentration an Metallionen; der senkrechte Strich kennzeichnet die Phasengrenze. Die Elektrodenreaktion besteht in der Auflösung oder Abscheidung des Metalls: $\text{Mt} \rightleftharpoons \text{Mt}^+ + \text{e}^-$.

Manchmal ist es nützlich oder notwendig, statt des reinen Metalls ein Amalgam dieses Metalls zu verwenden. Mit flüssigen Amalgamen lassen sich nichtreproduzierbare Effekte vermeiden, die durch mechanische Spannungen in festen Metallen oder durch eine Polarisierung der Elektrodenoberfläche (irreversible Elektroden) hervorgerufen werden können. In einigen Fällen ist eine verdünnte Amalgamelektrode die einzige Möglichkeit, einigermaßen reversible Elektroden mit hochreaktiven Metallen zu erhalten und damit Potentialmessungen durchzuführen. Beispiele hierfür sind die Amalgamelektroden mit Alkali- und Erdalkalimetallen. Die hohe Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilber (12-26) ist bei allen Amalgamelektroden sehr wichtig, da auf diese Weise eine Polarisierung mit Wasserstoff vermieden wird. Ist das flüssige Amalgam mit dem gelösten Metall gesättigt, dann ist diese Elektrode äquivalent einer festen Metallelektrode, da das chemische Potential einer Komponente in gesättigter Lösung gleich dem chemischen Potential des reinen Stoffes ist. Wenn eine gesättigte Lösung des Metalls in Hg (z.B. wegen Verbindungsbildung) nicht möglich ist, läßt sich die *EMK* einer reinen Metallelektrode empirisch aus einer Serie von Messungen an Amalgamen mit verschiedenen Metallkonzentrationen bestimmen.

Gaselektroden bestehen aus einem Blech aus nichtreaktivem Metall, gewöhnlich Platin oder Gold, das in einen Elektrolyten taucht und von einem Gasstrom um-

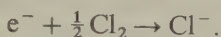
spült wird. Die Wasserstoffelektrode besteht aus einem Platinblech, das von molekularem Wasserstoff umströmt wird und teilweise in eine saure Lösung taucht. Der molekulare Wasserstoff wird an der Oberfläche des Platins teilweise in Atome gespalten; letztere lösen sich im Platingitter vermutlich unter Abgabe des Elektrons an ein Leitfähigkeitsband auf. Da der Wasserstoff sehr viel unedler als das Platin ist, verhält sich diese Elektrode praktisch wie eine Elektrode aus »metallischem Wasserstoff«. Die Elektrodenreaktion besteht aus zwei Teilschritten:



Die Gesamtreaktion ist:



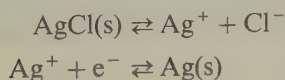
Eine Chlorelektrode besteht analog aus einem Platinblech, das in eine Lösung von Chloridionen taucht und von molekularem Chlor umspült wird. Für die Elektrodenreaktion gilt:



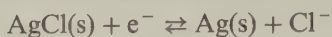
Bei *Nichtmetallelektroden* (ohne Teilnahme eines Gases) befindet sich ein gelöstes Nichtmetall im Gleichgewicht mit einer Edelmetallelektrode. Ein Beispiel hierfür ist die Brom-Bromid-Halbzelle: $\text{Pt}|\text{Br}_2|\text{Br}^-$.

Bei einer *Redoxelektrode* taucht ein Edelmetall in eine Lösung, die Ionen in zwei verschiedenen Oxidationszuständen enthält. Ein Beispiel hierfür ist die Eisen(II)-Eisen(III)-Elektrode $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$. Wenn die Elektrode negativ polarisiert wird (Zufuhr von Elektronen), werden Fe^{3+} -Ionen reduziert (und vice versa): $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Im weiteren Sinne sind natürlich alle Elektroden Redoxelektroden. Wenn ein Teilnehmer an der Elektrodenreaktion im nullwertigen Zustand auftritt, ist die Konzentration des nullwertigen Elements (z. B. Silber) festgelegt ($a := 1$), und man spricht nicht von einer Redoxelektrode.

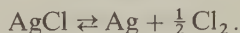
Bei *Elektroden zweiter Art* taucht ein Metall in eine Lösung, die mit einem schwerlöslichen Salz dieses Metalls gesättigt ist und einen Überschuß dieses Salzes als Bodenkörper enthält. Der Elektrolyt einer solchen Halbzelle enthält außerdem noch ein leichtlösliches Salz (meist ein Alkalisalz), das ein gemeinsames Anion mit dem schwerlöslichen Salz besitzt. Das Potential einer solchen Elektrode ist in Gegenwart eines Überschusses des schwerlöslichen Salzes konstant und festgelegt durch das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes. Wegen dieser Konstanz des Potentials werden Elektroden zweiter Art als Normalelektroden oder zum Zusammenstellen von Normalelementen verwendet. Als Beispiel sei die Silber-Silberchlorid-Halbzelle erwähnt: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^- (c_1)$. Formal kann man die Elektrodenreaktion als Zweistufenprozeß auffassen:



Der Gesamtvorgang ließe sich demnach folgendermaßen formulieren:

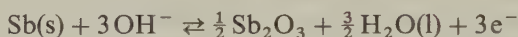


Eine solche Elektrode ist thermodynamisch äquivalent einer Chlorelektrode ($\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$), bei der, entsprechend dem folgenden Gleichgewicht, der Chlordruck gleich dem Dissoziationsdruck des Chlors über Silberchlorid ist:



Diese Tatsache ist sehr nützlich, da Gaselektroden nur mit ziemlichen experimentellen Schwierigkeiten betrieben werden können. Die üblichen Elektroden zweiter Art aus Metall und schwerlöslichem Metallsalz sind reversibel in bezug auf das gemeinsame Anion.

Metall-Metalloxid-Elektroden stellen einen Sonderfall von Elektroden zweiter Art dar; hierbei ist die Metallelektrode von dem schwerlöslichen Metalloxid überzogen. Ein Beispiel ist die Antimon-Antimonoxid-Elektrode, $\text{Sb}|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{OH}^-$. Hierbei taucht ein mit einer dünnen Schicht Sb_2O_3 überzogener Antimonstab in eine Lösung, die Hydroxidionen enthält. Für die Elektrodenreaktion gilt:



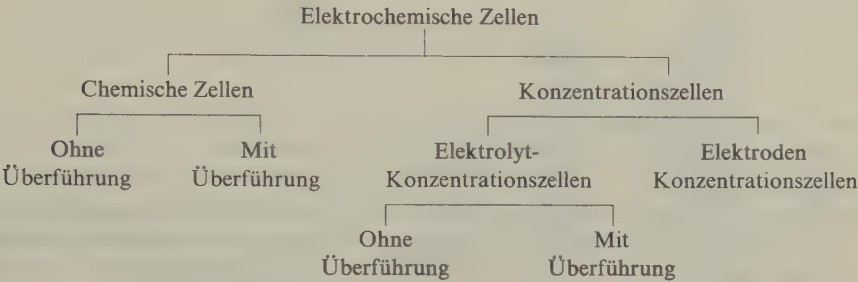
Diese Elektrode kann als eine Art Sauerstoffelektrode aufgefaßt werden; sie ist reversibel in bezug auf die Hydroxidionen und (über das Ionenprodukt des Wassers) auch in bezug auf H^+ -Ionen.

9. Einteilung elektrochemischer Zellen

Bei der Vereinigung zweier Halbzellen erhalten wir eine elektrochemische Zelle. Besitzen beide Halbzellen denselben Elektrolyten, kann sich kein Konzentrations- und kein Diffusionspotential ausbilden, und wir haben eine *überführungsfreie Zelle*. Wenn die Elektrolyte von verschiedener Art oder verschiedener Konzentration sind, dann ist der Transport von Ionen durch die Grenzschicht mit irreversiblen Veränderungen in den beiden Elektrolyten verknüpft, und wir haben eine *Zelle mit Überführung*.

Der mit einer spontanen Zellenreaktion verknüpfte Abfall in der freien Enthalpie ($-\Delta G$) kann von einer chemischen Reaktion oder von einer physikalischen Veränderung herrühren. Das bekannteste Beispiel für Zellen der letzteren Art sind Konzentrationszellen; die treibende Kraft der Zelle ist hierbei die Tendenz zu einem Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Elektrolyten oder zwischen den Elektroden. Beispiele für die letztere Art sind Amalgam- oder Legierungselektroden mit einer unterschiedlichen Konzentration des gelösten Metalles sowie Gaselektroden mit unterschiedlichem Gasdruck.

Das folgende Schema zeigt eine einfache Klassifikation elektrochemischer Zellen.



10. Die Normalspannung (Standard-EMK) von Zellen

Für die freie Enthalpie einer allgemeinen Zellenreaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ gilt (vgl. [8.14]):

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a}$$

Mit

$$\Delta G = -|z|FE$$

wird

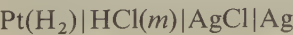
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a} \quad (\text{NERNSTSche Gleichung}) \quad [12.9]$$

Wenn sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Reaktionsprodukte die Aktivität 1 besitzen, wird $E = E^\ominus$ und $E^\ominus = -\Delta G^\ominus / |z|F$. Den Wert für E^\ominus nennen wir die Standard-EMK oder Normalspannung einer Zelle. Sie steht zur Gleichgewichtskonstanten der Zellenreaktion in der folgenden Beziehung (vgl. [8.19]):

$$E^\ominus = - \frac{\Delta G^\ominus}{|z|F} = \frac{RT}{|z|F} \ln K_a \quad [12.10]$$

Diese Beziehung ist von außerordentlicher Bedeutung, da wir nun aus einer elektrochemischen Messung die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion berechnen können. Die Bestimmung der Standard-EMK einer Zelle gehört daher zu den wichtigsten elektrochemischen Methoden.

Als Beispiel soll eine Zelle aus einer Wasserstoffelektrode und einer Silber-Silberchlorid-Elektrode mit Salzsäure als gemeinsamem Elektrolyten diskutiert werden (Abb. 12.5). Das Zellensymbol lautet:



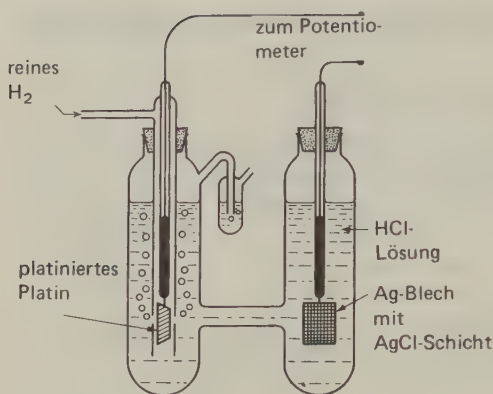
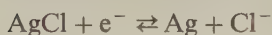
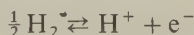
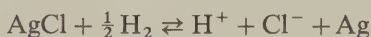


Abb. 12.5 Die Bestimmung der Standard- EMK einer Zelle aus einer Wasserstoffelektrode und einer Silber-Silberchlorid-Elektrode.

Diese elektrochemische Zelle ist wegen des gemeinsamen Elektrolyten überführungsfrei. Für die Elektrodenreaktionen gilt:



Als Zellenreaktion haben wir daher



Nach [12.9] gilt für die EMK dieser Zelle:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}} a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Wir setzen die Aktivitäten der festen Phasen konventionsgemäß gleich 1 und wählen einen solchen Wasserstoffdruck, daß $a_{\text{H}_2} = 1$ ist (für ein ideales Gas $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Dann gilt:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

Wir führen die durch [10.21] definierte mittlere Aktivität der Ionen ein und erhalten:

$$E = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} m \quad [12.11]$$

und

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

Nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ist in verdünnten Lösungen $\ln \gamma_{\pm} = Am^{1/2}$,
hierin ist A eine Konstante. Für verdünnte Lösungen gilt daher

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^{\ominus} - \frac{2RTA}{F} m^{1/2}$$

Wenn wir den Ausdruck links vom Gleichheitszeichen gegen $m^{1/2}$ abtragen und bis $m = 0$ extrapolieren, erhalten wir als Ordinatenabschnitt bei $m = 0$ den Wert für E^{\ominus} . Für die hier beschriebene Zelle ist $E^{\ominus} = 0,2225$ V bei 298,15 K.

Wenn man die Standard-EMK auf diese Weise bestimmt hat, kann [12.11] zur Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten für HCl aus den gemessenen EMK-Werten bei Lösungen mit verschiedenen Molalitäten m berechnet werden. Mit dieser Methode wurden die genauesten Werte für die Aktivitätskoeffizienten von Ionen erhalten.

11. Normalpotentiale (Standard-Elektrodenpotentiale)

Es wäre sehr unpraktisch, all die experimentellen Werte für die EMK der verschiedensten Kombinationen von Halbzellen in Tabellenwerken zusammenzufassen. Sehr viel vorteilhafter scheint es, statt dessen die Einzelpotentiale aller möglichen Halbzellen tabellarisch zusammenzustellen; man könnte dann die EMK beliebig zusammengestellter Zellen einfach aus der Differenz dieser Elektrodenpotentiale berechnen. Mit den Elektrodenpotentialen verhält es sich nun allerdings ähnlich wie mit den Einzelaktivitäten bestimmter Ionen. GIBBS zeigte 1899, daß es unmöglich ist, sich irgendeine experimentelle Anordnung auszudenken, mit der man eine elektrische Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten in Medien verschiedener chemischer Zusammensetzung messen könnte, also z. B. zwischen einer Metallelektrode und dem die Elektrode umgebenden Elektrolyten. Was wir in Wirklichkeit messen, ist eine Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten derselben chemischen Zusammensetzung, so z. B. zwischen den beiden Messingkontakten eines Potentiometers.

Um dies noch etwas anschaulicher zu machen, wollen wir ein Kupferion in unterschiedlicher Umgebung betrachten, und zwar einmal in metallischem Kupfer, zum anderen in einer Lösung von Kupfersulfat. Der Zustand des Kupferions wird durch seine chemische und elektrische Umgebung bestimmt; erstere legt sein chemisches Potential μ , letztere sein elektrisches Potential Φ fest. Es gibt aber keine Möglichkeit, diese beiden Faktoren experimentell zu trennen. Reale Materie läßt sich nicht in reine Elektrizität und elektrizitätsfreie Materie trennen; alle »chemischen« Phänomene sind ja »elektrischer« Natur. Wir können also nur das *elektrochemische Potential* eines Ions messen; hierfür gilt: $\tilde{\mu} = \mu + zF\Phi$. Es kann manchmal von Vorteil sein, das elektrochemische Potential willkürlich in zwei Anteile zu trennen; irgendeine experimentelle Bedeutung hat diese Trennung jedoch nicht.

Obwohl wir demnach keine absoluten Einzelpotentiale (Elektrodenpotentiale) messen können, lösen wir die praktische Seite des Problems, indem wir alle Elektrodenpotentiale auf die gleiche Standardelektrode beziehen. Die so bestimmten »Potentiale« sind natürlich die stromlos gemessenen Zellenspannungen zweier Halbelemente, bei denen das eine aus dem gewählten Bezugspotential besteht. Durch eine internationale Übereinkunft wurde die *Normalwasserstoffelektrode* als Bezugselektrode gewählt; ihr Potential wurde zu $E^\ominus = 0$ festgelegt. Dieses Potential besitzt eine Platinelektrode, die im Gleichgewicht mit einer Lösung der mittleren Wasserstoffionenaktivität (a_{\pm}) von 1 und außerdem im Gleichgewicht mit molekularem Wasserstoff der Fugazität 1 steht. (Unter diesen Bedingungen verhält sich der Wasserstoff praktisch ideal; statt die Fugazität zu bestimmen, kann also einfach der Druck gemessen werden.) Das Symbol für die Normalwasserstoffelektrode ist also

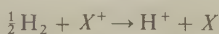


Wenn wir irgendeine Elektrode X mit der Standardwasserstoffelektrode zu einer elektrochemischen Zelle zusammenstellen, dann nennen wir die *EMK* dieser Anordnung das *relative Elektrodenpotential* oder kurz das Elektrodenpotential der Elektrode X . Wenn also die fragliche Elektrode in Kombination mit der Normalwasserstoffelektrode den positiven Pol bildet, nennen wir das Potential dieser Elektrode positiv; entsprechendes gilt für den umgekehrten Fall. Das Vorzeichen des Elektrodenpotentials wird also stets durch das Vorzeichen der Polarität der fraglichen Elektrode bestimmt, wenn diese mit der Standardwasserstoffelektrode zu einer Zelle zusammengestellt wird.

Die hier gegebene Definition des Elektrodenpotentials entspricht der Stockholmer Konvention von 1953. Sie ist auch ähnlich der von GIBBS gegebenen Definition. Das Elektrodenpotential ist demnach eine vorzeicheninvariante Größe. Hierunter verstehen wir, daß es ein bestimmtes Vorzeichen besitzt, welches nicht von der Formulierung der Elektrode, also z. B. von der Schreibweise des Elektrodensymbols, abhängt. Dieses Vorzeichen ist die *experimentelle Polarität* der Elektrode, wenn sie mit einer Normalwasserstoffelektrode zu einer Zelle zusammengestellt wird. Gemäß unserer Definition ist das Elektrodenpotential die *Halbzellen-EMK* der Elektrode $X^+ | X$. Hierunter verstehen wir die *EMK* der Zelle



mit der Zellenreaktion:



Die *EMK* der Zelle $\text{Pt} | \text{H}_2(1,013 \text{ bar}) | \text{H}^+(a_{\pm} = 1) || X^+ | X$ ist

$$E = \Phi_{\text{rechts}} - \Phi_{\text{links}}$$

Für das Einzelpotential der Elektrode X gilt daher

$$E(X^+ / X) - E^\ominus(\text{H}_2 / \text{H}^+) = E(X^+, X)$$

Elektrode	Elektrodenreaktion	E^\ominus (Volt)
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7628
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,4402
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,4029
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,036
$\text{D}^+/\text{D}_2/\text{Pt}$	$2\text{D}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{D}_2$	-0,0034
$\text{H}^+/\text{H}_2/\text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{Pt}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,17
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{I}^-/\text{I}_2/\text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,5355
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Pt}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,69
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,7991
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}/\text{Pt}$	$2\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{Br}^-/\text{Br}_2/\text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,0652
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{MnO}_2/\text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2/\text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,3595
$\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}/\text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,808
$\text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Pt}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{F}^-/\text{F}_2/\text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85
Basische Lösungen		
$\text{OH}^-/\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Ca}/\text{Pt}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{Ca}$	-3,02
$\text{H}_2\text{PO}_2^-, \text{HPO}_3^{2-}, \text{OH}^-/\text{Pt}$	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,565
$\text{ZnO}_2^{2-}, \text{OH}^-/\text{Zn}$	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,215
$\text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-/\text{Pt}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{OH}^-/\text{H}_2/\text{Pt}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,82806
$\text{OH}^-/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,72
$\text{CO}_3^{2-}/\text{PbCO}_3/\text{Pb}$	$\text{PbCO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,509
$\text{OH}^-/\text{O}_2/\text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{OH}^-, \text{HO}_2^-/\text{Pt}$	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	+0,878

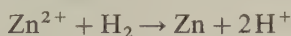
Tab. 12.1 Normalpotentiale verschiedener Elektroden bei 298,15 K (wäßrige Lösungen).

Wenn die fragliche Elektrode unter Standardbedingungen betrieben wird (298,15 K, Aktivität der an der Elektrodenreaktion beteiligten Ionen = 1), ist das so bestimmte Potential das *Normalpotential* dieser Elektrode. Wenn wir von einem Elektrodenpotential sprechen, meinen wir gewöhnlich dieses Normalpotential, das in Tabellenwerken zu finden ist. Das unter anderen Bedingungen herrschende Elektrodenpotential können wir aus [12.9] berechnen.

Als praktisches Beispiel wollen wir eine Zinkelektrode betrachten, deren Symbol wir folgendermaßen schreiben: $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$. Beim Vergleich mit der Normalwasserstoffelektrode steht das Symbol der fraglichen Halbzelle rechts, wir schreiben also: $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$. In dieser Formulierung würden also die Zinkionen zu metallischem Zink reduziert: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$. An der Wasserstoffelektrode würde zu gleicher Zeit Wasserstoff zu Wasserstoffionen oxidiert:



Für die Zellenreaktion können wir daher schreiben:



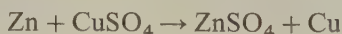
Wenn sich alle Komponenten in der Zelle in ihrem Standardzustand befinden, dann bestimmen wir experimentell eine *EMK* von $-0,763\text{ V}$. Dies ist zugleich das Normalpotential der Zinkelektrode. Das negative Vorzeichen bedeutet, daß die Zellenreaktion in der angegebenen Schreibweise nicht spontan ablaufen kann, wenn sich die Komponenten im Standardzustand befinden; in der Tat würde unter diesen Bedingungen das metallische Zink in Lösung gehen, während zu gleicher Zeit an der Wasserstoffelektrode solvatisierte Protonen reduziert würden. – Tab. 12.1 zeigt die Normalpotentiale für die wichtigsten Elektroden*.

12. Berechnung der *EMK* einer Zelle

Als typisches Beispiel berechnen wir die *EMK* der folgenden Kette bei 298,15 K:



Die Zellenreaktion ist:



* Die umfassendste Zusammenstellung von Daten über Elektrodenreaktionen stammt wohl von A. J. DE BETHUNE und N. A. S. LOUD: *Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25 °C*; C. A. Hampel, Skokie, Ill. 1964. Das Büchlein enthält außerdem eine theoretische Diskussion und viele Probleme (mit Lösungen) chemischer Anwendungen von Elektrodenpotentialen.

Für die Normalspannung E^\ominus dieses Elements gilt nach [12.4], wenn wir aus Tab. 12.1 die Elektrodenpotentiale entnehmen:

$$E^\ominus = E_{\text{rechts}}^\ominus - E_{\text{links}}^\ominus = (+0,337 - (-0,763)) \text{ V} = +1,100 \text{ V}$$

Mit der NERNSTschen Gleichung erhalten wir dann:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{ZnSO}_4)a(\text{Cu})}{a(\text{CuSO}_4)a(\text{Zn})}$$

Da die elektrochemische Aktivität reiner Metalle konventionsgemäß 1 beträgt, können wir schreiben:

$$E = \left[1,100 - 0,0295 \log \frac{a_{\pm}^2(\text{ZnSO}_4)}{a_{\pm}^2(\text{CuSO}_4)} \right] \text{ V} = \left[1,100 - 0,0295 \cdot 2 \log \frac{a_{\pm}(\text{ZnSO}_4)}{a_{\pm}(\text{CuSO}_4)} \right] \text{ V}$$

Nach [10.25] ist $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$; hiermit erhalten wir:

$$E = \left[1,100 - 0,059 \log \frac{\gamma_{\pm} m(\text{ZnSO}_4)}{\gamma_{\pm} m(\text{CuSO}_4)} \right] \text{ V}$$

Aus Tab. 10.6 (S. 539) können wir die folgenden Aktivitätskoeffizienten entnehmen:

für $1,0 \text{ m CuSO}_4$, $\gamma_{\pm} = 0,047$;

für $0,1 \text{ m ZnSO}_4$, $\gamma_{\pm} = 0,15$;

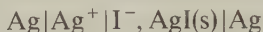
es ist daher $E = \left[1,100 - 0,059 \log \frac{0,015}{0,047} \right] \text{ V} = 1,129 \text{ V}$

Dieses Beispiel zeigt, daß wir die *EMK* beliebiger elektrochemischer Zellen aus den Normalpotentialen mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnen können, falls die Aktivitätskoeffizienten der verwendeten Elektrolyten bekannt sind. In vielen Fällen erhält man auch beim Einsetzen der Konzentrationen anstelle der Aktivitäten (unter der Annahme, daß alle Aktivitätskoeffizienten 1 sind) hinreichend genaue Werte für E .

13. Berechnung von Löslichkeitsprodukten

Wir haben gesehen, daß sich aus den Normalpotentialen von Elektroden Werte von E^\ominus für Zellen und aus diesen wiederum die freie Enthalpie ΔG^\ominus und die Gleichgewichtskonstante für Zellenreaktionen berechnen lassen. Auf diese Weise können wir auch die Löslichkeit von Salzen berechnen, selbst wenn diese so gering ist, daß sie sich auf direktem Wege nicht bestimmen läßt.

Als Beispiel wollen wir eine Lösung von Silberiodid betrachten. Für das *Löslichkeitsprodukt* (S. 521f.) des AgI gilt $L_{\text{AgI}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-}$. Wir können nun durch Kombination einer Ag|AgI-Elektrode (Elektrode zweiter Art) mit einer Ag-Elektrode ein Element zusammenstellen, dessen *EMK* durch das Löslichkeitsprodukt des Silberiodids bestimmt wird:



Es spielen sich folgende Reaktionen ab:

	Elektrodenpotentiale
$\text{AgI(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	$E^\ominus = -0,1518 \text{ V}$
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$E^\ominus = +0,7991 \text{ V}$
Gesamtreaktion: $\text{AgI(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$E^\ominus = -0,9509 \text{ V} \quad (E_r - E_l)$

Unter Verwendung der Beziehung $\Delta G^\ominus = -|z|FE^\ominus = -RT \ln L_{\text{AgI}}$ erhalten wir:
 $\log L_{\text{AgI}} = \frac{-0,9509 \cdot 96487}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15} = -16,07$. Bei einer so geringen Konzentration von AgI können wir eine vollständige Dissoziation und einen Aktivitätskoeffizienten von 1 annehmen. Aus dem Wert für das Löslichkeitsprodukt berechnen wir also eine Löslichkeit des Silberiodids von $2,17 \cdot 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}$ bei 298,15 K.

14. Standardwerte der Entropie und der freien Enthalpie von Ionen in wässriger Lösung

Die theoretisch interessierende Größe ΔG_i^\ominus kann für individuelle Ionen nicht absolut bestimmt werden. Wie in dem analogen Fall von Einzelpotentialen ist es jedoch möglich, Relativwerte zu bestimmen, die sich auf einen willkürlich festgelegten Wert für ein Vergleichsion beziehen. Dieses Bezugsnormal ist das Wasserstoffion bei einer Aktivität von 1 ($a_{\pm} = 1$); für die freie Enthalpie dieses Ions wurde der Wert 0 festgelegt: $\Delta G_{\text{H}^+}^\ominus = 0$. Als Beispiel betrachten wir die folgende Reaktion:



Wenn sich alle Reaktionsteilnehmer in ihrem Standardzustand befinden, gilt

$$-|z|FE^\ominus = \Delta G^\ominus = \tilde{\mu}^\ominus(\text{Cd}^{2+}) + \tilde{\mu}^\ominus(\text{H}_2) - \tilde{\mu}^\ominus(\text{Cd}) - \tilde{\mu}^\ominus(\text{H}^+)$$

Nach einer Übereinkunft setzt man die freien Enthalpien der Elemente in ihrem Standardzustand bei 298,15 K gleich null; es ist also $\tilde{\mu}^\ominus(\text{H}_2) = \tilde{\mu}^\ominus(\text{Cd}) := 0$. Außerdem ist gemäß unserer Konvention auch $\tilde{\mu}^\ominus(\text{H}^+) := 0$. Es ist also

$$\tilde{\mu}^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}) = \Delta G^{\ominus} = -|z|FE^{\ominus} = -2 \cdot 0,403 \cdot 96485 \text{ J mol}^{-1} = -77,77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Es ist nützlich, außer den Standardwerten für die freie Enthalpie von Ionen auch deren Standardentropien S_i^{\ominus} zu kennen. Diese stellen die partiellen molaren Entropien der Ionen in Lösung relativ zu einem willkürlich gewählten Standard dar. Dieser ist wiederum das Wasserstoffion bei einer Aktivität von 1; seine Entropie unter Standardbedingungen wurde willkürlich gleich null gesetzt: $S^{\ominus}(\text{H}^+) := 0$. Als Beispiel für die Berechnung einer Ionenentropie sei wiederum die folgende Reaktion gewählt: $\text{Cd} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2$. Für die Änderung der Standardentropie bei dieser Reaktion gilt:

$$\Delta S^{\ominus} = S^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}) + S^{\ominus}(\text{H}_2) - 2S^{\ominus}(\text{H}^+) - S^{\ominus}(\text{Cd})$$

Die Standardentropien für Cadmium und Wasserstoff wurden unabhängig nach dem III. Hauptsatz und aus statistischen Betrachtungen berechnet: $S^{\ominus}(\text{Cd}) = 51,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $S^{\ominus}(\text{H}_2) = 130,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bei 298,15 K. Nach unserer Konvention ist $S^{\ominus}(\text{H}^+) = 0$. Es ist daher $S^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}) = \Delta S^{\ominus} - 79,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Der Wert für ΔS^{\ominus} kann aus der folgenden Beziehung berechnet werden: $\Delta S^{\ominus} = (\Delta H^{\ominus} - \Delta G^{\ominus})/T$. Wenn man Cadmium in einem großen Überschuß verdünnter Säure auflöst, ist die molare Lösungswärme des Cadmiums zugleich die Standardenthalpie ΔH^{\ominus} der Reaktion (mit umgekehrtem Vorzeichen); bei extrem verdünnten Lösungen werden ja alle Aktivitätskoeffizienten = 1. Für die Auflösung von Cadmium erhalten wir so einen Wert von $\Delta H^{\ominus} = -69,87 \text{ kJ}$. Für die freie Enthalpie dieser Reaktion erhalten wir aus EMK-Messungen einen Wert von $\Delta G^{\ominus} = -77,74 \text{ kJ}$. Es ist daher

$$\Delta S^{\ominus} = (7870/298,15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 26,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Es ist also $S^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}) = -52,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Die Tab. 12.2 zeigt einige Werte für die Standardentropien von Ionen, die auf diese Weise bestimmt wurden. Hierbei müssen wir uns allerdings stets darüber klar sein, daß sich diese Werte auf das hydratisierte H^+ -Ion als Standard beziehen. Der Wert für das K^+ -Ion ist also $S^{\ominus}(\text{K}^+) - S^{\ominus}(\text{H}^+)$, der Wert für das Mg^{2+} -Ion ist $S^{\ominus}(\text{Mg}^{2+}) - 2S^{\ominus}(\text{H}^+)$. Entsprechendes gilt für Anionen; so ist der Wert für das Cl^- -Ion $S^{\ominus}(\text{Cl}^-) + S^{\ominus}(\text{H}^+)$.

Der Absolutwert für die Entropie des H^+ -Ions in wäßriger Lösung kann recht genau abgeschätzt werden. Verschiedene Berechnungen ergaben einen Mittelwert von etwa $-21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Entropien gasförmiger Ionen lassen sich leicht aus der SACKUR-TETRODE-Gleichung [5.51] berechnen. Hiernach gilt für ein beliebiges Ion bei 298 K die folgende Beziehung:

$$S_i(\text{g}) = (108,8 + 28,7 \log M) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Hierin ist M die Molmasse in g mol^{-1} . Die Standardentropien gasförmiger Ionen und die zugehörigen Hydratationsentropien zeigt Tab. 12.2. Die Hydratations-

entropien sind stets negativ: Die Auflösung eines gasförmigen Ions unter Hydratisierung ist stets mit dem Verlust der Translationsentropie verknüpft. Außerdem ist die Hydratisierung eines Ions durch die Wirkung seines elektrischen Feldes mit einer Erhöhung der Ordnung verknüpft. Dieser Effekt ist bei mehrfach geladenen Ionen besonders stark; man kann hier von einer teilweisen Immobilisierung oder einem »Einfrieren« der Wasserstruktur um das Zentralion herum sprechen.

Kation	$S^\ominus(\text{g})$	$S_{\text{aq}}^{\ominus*}$	Anion	$S^\ominus(\text{g})^{**}$	$S_{\text{aq}}^{\ominus*}$
H^+	108,8	0	F^-	145,6	-9,6
Li^+	133,1	19,7	Cl^-	153,6	56,5
Na^+	147,7	58,6	Br^-	159,4	82,4
K^+	154,4	101,3	I^-	169,0	105,9
Rb^+	164,4	120,1	OH^-	—	10,4
Cs^+	169,9	133,1	HSO_4^-	—	128,0
Ag^+	166,9	73,2	SO_4^{2-}	—	18,4
Mg^{2+}	148,5	-132,2	NO_3^-	—	125,1
Ca^{2+}	154,8	-53,1	PO_4^{3-}	—	-217,6
Cu^{2+}	161,1	-110,9	HCO_3^-	—	92,9
Zn^{2+}	161,1	-107,5	CO_3^{2-}	—	-54,4
Fe^{2+}	159,0	-108,4			
Fe^{3+}	159,0	-255,2			
Al^{3+}	149,8	-318,0			

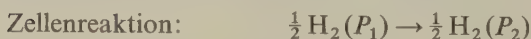
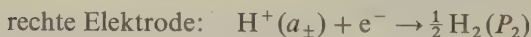
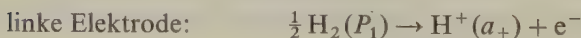
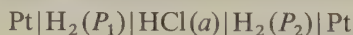
* Die für wäßrige Lösungen angegebenen Werte beziehen sich auf $S_{\text{aq}}^{\ominus}=0$ für das H_3O^+ -Ion.

** Werte für gasförmige Molekelionen wurden nicht angegeben, da hier Beiträge von Rotationen und Schwingungen zur Gesamtentropie zu berücksichtigen wären; Daten hierüber stehen aber nicht zur Verfügung.

Tab. 12.2 Standardentropien ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) gasförmiger und gelöster Ionen bei 298,15 K.

15. Elektrodenkonzentrationszellen

Wir betrachten eine Zelle aus zwei *Wasserstoffelektroden*, die unter verschiedenem Wasserstoffdruck stehen, jedoch in Salzsäure derselben Konzentration tauchen. Das Zellsymbol lautet:



Die Zellenreaktion besteht also in der Expansion eines Äquivalents Wasserstoff vom Druck P_1 auf den Druck P_2 . Für die *EMK* dieser Zelle gilt:

$$E = \frac{-RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Als Beispiel für eine Elektrodenkonzentrationszelle aus zwei *Amalgamelektroden* unterschiedlicher Konzentration betrachten wir eine Zelle aus Cadmiumamalgamelektroden



Die *EMK* dieser Zelle stammt vom Unterschied in der freien Enthalpie der beiden Amalgame, für die *EMK* gilt daher:

$$E = \frac{-RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Wenn sich die beiden Amalgame wie ideale Lösungen verhalten, können wir die Aktivitäten durch die Molenbrüche ersetzen. Tab.12.3 zeigt einige experimentelle Werte für diese Zellen, zusammen mit den unter der Annahme idealer Lösungen berechneten Werten für die *EMK*. Theoretische und experimentelle Werte werden erst bei sehr hoher Verdünnung des Amalgams gleich.

g Cd je 100 g Hg		<i>EMK/V</i>	
Elektrode 1	Elektrode 2	beobachtet	berechnet
1,000	0,1000	0,029 66	0,029 50
0,1000	0,01000	0,029 60	0,029 50
0,010000	0,001 000	0,029 56	0,029 50
0,001 000	0,000 1000	0,029 50	0,029 50

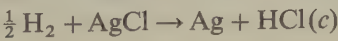
Tab. 12.3 Cadmiumamalgalzellen als Beispiel für Elektrodenkonzentrationszellen (298 K) [nach G. HULETT, *J. Am. Chem. Soc.* 30 (1908) 1805].

16. Elektrolytkonzentrationszellen

In einem Element aus einer Wasserstoffelektrode und einer Silber-Silberchlorid-Elektrode



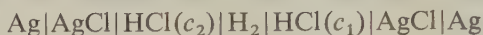
gilt für die Zellenreaktion:



Messungen bei zwei verschiedenen HCl-Konzentrationen lieferten bei 298,15 K die folgenden Ergebnisse:

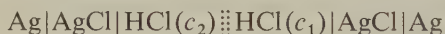
$c/\text{mol dm}^{-3}$	E/V	$-\Delta G/\text{J}$
0,0010	0,5795	55920
0,0539	0,3822	36880

Wenn wir zwei solche Zellen gegeneinanderschalten, entsteht eine interessante Kette:



Die treibende Kraft bei dieser Kette besteht in dem Konzentrationsunterschied der Salzsäure in den beiden Zellen; beim Durchgang einer Elektrizitätsmenge von 1 F wird 1 Mol HCl von der Konzentration c_2 auf die Konzentration c_1 gebracht: $\text{HCl}(c_2) \rightarrow \text{HCl}(c_1)$. Eine direkte Überführung des Elektrolyten von der einen in die andere Zelle ist hierbei, wohlgemerkt, nicht möglich. Auf der linken Seite wird die Salzsäure durch die folgende Reaktion entfernt: $\text{HCl} + \text{Ag} \rightarrow \text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2$; genau dieselbe Menge wird auf der rechten Seite durch die Umkehrung dieser Reaktion hinzugefügt. Für $c_1 = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ und $c_2 = 0,0539 \text{ mol dm}^{-3}$ berechnet sich die freie Verdünnungsenthalpie zu $\Delta G = -19040 \text{ J}$; hiermit erhalten wir für die EMK dieser Zelle $E = (19040/96487) \text{ V} = 0,1973 \text{ V}$. Die hier beschriebene Zellenanordnung ist ein Beispiel für eine *überführungsfreie Konzentrationskette*.

Wenn wir zwei Silber-Silberchlorid-Halbelemente von unterschiedlicher Salzsäurekonzentration direkt zu einem Element zusammenfügen, z.B. mit einem Diaphragma aus Sinterglas, dann haben wir eine Konzentrationskette mit Überführung:



An der elektrolytischen Verbindungsstelle zwischen den beiden Lösungen können nun Ionen von der einen zur anderen Seite überwechseln. Beim Durchgang von 1 F wird ein Bruchteil von $t_+ F$ durch die H^+ -Ionen und ein Bruchteil von $t_- F$ durch die Cl^- -Ionen transportiert; hierbei sind t_+ und t_- die Überführungszahlen. Bei der hier gezeigten Zelle sind die Elektroden reversibel in bezug auf die Cl^- -Ionen, so daß ein Äquivalent (1 F) an Cl^- -Ionen von rechts nach links transportiert wird. Die EMK dieser Konzentrationskette

$$E = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad [12.12]$$

ist der Bruchteil t_+ der EMK einer Konzentrationskette ohne Überführung. Die hier gegebene Beweisführung ist in Wirklichkeit nicht streng, da eine Zelle mit Überführung keine reversible Zelle ist. Wir haben ja an dem Diaphragma stets

einen Diffusionsvorgang in beiden Richtungen, der zum Auftreten eines *Diffusionspotentials* führt; dieses kann aber nicht mit Methoden der Gleichgewichtsthermodynamik behandelt werden. Genauere Berechnungen zeigten jedoch, daß [12.12] schon in sehr guter Näherung zum Wert der Zellen-EMK führt.

17. Nichtosmotisches Membrangleichgewicht

Die Abb. 12.6 zeigt zwei Lösungen α und β , die durch eine Membran voneinander getrennt sind. Die Membran soll undurchlässig für das Lösemittel sein, so daß wir Effekte des osmotischen Druckes vernachlässigen können. Die Konzentrationen der positiven Ionen seien c_{i+} und c'_{i+} , die der negativen Ionen c_{k-} und c'_{k-} . (Die apostrophierten Symbole gelten für die Phase β .) Im Gleichgewichtszustand muß der Ionenstrom durch die Membran zum Stillstand kommen, es ist also

$$I_{i+} = 0 \quad \text{und} \quad I_{k-} = 0 \quad (\text{für alle } i \text{ und } k)$$

Bei einer für alle Ionenarten durchlässigen Membran ist das Gleichgewicht erreicht, wenn sich alle Ionenkonzentrationen in den Phasen α und β durch Diffusion durch die Membran hindurch ausgeglichen haben und wenn an der Membran keine Potentialdifferenz mehr auftritt: $\Delta\Phi = 0$.

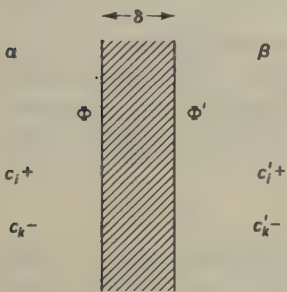


Abb. 12.6 Zwei Lösungen α und β sind durch eine Membran der Dicke δ getrennt. Innerhalb jeder der beiden Phasen α und β sind die Konzentration c und das Galvani-Potential Φ gleich.

Wenn die Membran für eine oder mehrere Ionenarten undurchlässig ist, bleibt auch im Gleichgewicht eine Potentialdifferenz bestehen; es ist also $\Delta\Phi \neq 0$. Das einfachste Beispiel hierfür wurde von NERNST 1888 beschrieben: Die Membran soll nur für die Ionenart j durchlässig sein. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann:

$$\tilde{\mu}_j = \tilde{\mu}'_j$$

Aus [12.1] erhalten wir:

$$\mu_j + z_j F\Phi = \mu'_j + z_j F\Phi' \tag{12.13}$$

Mit $\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j$ wird

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j}{a'_j} \quad [12.14]$$

Für stark verdünnte Lösungen ist

$$\frac{a_j}{a'_j} = \frac{c_j}{c'_j}$$

und

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{c_j}{c'_j} \quad [12.15]$$

Wir können die Größe $\Delta\Phi$ als die Potentialdifferenz auffassen, die wir an die Membran anlegen müssen, um einen Ausgleich der Konzentrationen von j durch Diffusion gerade zu verhindern. Wenn ein bestimmtes Verhältnis c_j/c'_j der Ionenkonzentrationen vorgegeben ist, stellt sich an der Membran ein Potential $\Delta\Phi$ ein, das diesem Konzentrationsverhältnis entspricht. Hierbei wollen wir uns vergegenwärtigen, daß dies nur mit einer Membran möglich ist, die nur für eine Ionenart durchlässig ist. Wenn verschiedene Ionen durch die Membran hindurchdiffundieren könnten, wäre es nicht mehr möglich, ein Gleichgewichtspotential $\Delta\Phi$ anzugeben, das einem bestimmten Verhältnis der Ionenkonzentrationen entspräche.

Die Membranen der Nervenzellen von Säugetieren sind durchlässig für K^+ -Ionen, in ihrem Ruhezustand jedoch relativ undurchlässig für Na^+ -, Cl^- - und andere Ionen. Das Konzentrationsverhältnis für Kaliumionen innerhalb und außerhalb der Zellen beträgt etwa 20. Nach [12.15] erhalten wir daher für das Nernstsche Gleichgewichtspotential an der Membran bei 298,15 K:

$$\Delta\Phi = \frac{8,314 \cdot 298,15}{96487} \ln \frac{1}{20} \text{ V} = 25,7 \ln \frac{1}{20} \text{ mV} = -77,0 \text{ mV}$$

Dies bedeutet, daß die zum Zellinneren gekehrte Seite der Membran negativ gegenüber der Außenseite aufgeladen ist. Dieses aus dem Konzentrationsverhältnis für K^+ -Ionen berechnete Potential ließ sich experimentell gut bestätigen; wir können das Potential an Nervenmembranen daher in erster Annäherung als ein Gleichgewichtspotential für K^+ -Ionen auffassen.

Eine nähere Untersuchung zeigte allerdings, daß die Nervenmembranen bis zu einem gewissen Grad auch für andere Ionen durchlässig sind. Das beobachtete Potential muß daher als das zu einem stationären Zustand gehörige Potential für ein System aufgefaßt werden, in dem die Durchlässigkeit der Membran für K^+ -Ionen wesentlich größer ist als die für irgendeine andere Ionenart. Es ist nicht möglich, die [12.15] zugrunde liegende Gleichgewichtsbedingung für alle Ionen gleichzeitig zu erfüllen.

Die individuellen Ionenaktivitäten in [12.14] sind keine meßbaren Größen, wir können also die elektrische Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Phasen α und β nicht messen. Wenn die Lösung so verdünnt ist, daß wir statt des Verhältnisses der Aktivitäten das Konzentrationsverhältnis einsetzen können, dann läßt sich aus [12.15] ein Wert von $\Delta\Phi$ berechnen. Wenn wir inerte Elektroden, z. B. Platindrähte, in die zwei Lösungen tauchen, dann können wir den Potentialsprung zwischen den beiden Platindrähten messen. Dieses $\Delta\Phi$ kann nur angenähert der Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen α und β gleichgesetzt werden; diese Approximation gilt jedoch etwa bis zum gleichen Grade wie die bei der Berechnung von $\Delta\Phi$ aus dem Konzentrationsverhältnis akzeptierte Annäherung. Bei den meisten experimentellen Daten in der Elektrophysiologie verläßt man sich auf Annäherungen dieser Art.

Es muß noch erwähnt werden, daß die an den Platindrähten auf den beiden Seiten der Membran gemessene Potentialdifferenz 0 wäre, wenn die beiden Elektroden reversibel in bezug auf das durch die Membran wandernde Ion wären (in unserem obigen Beispiel das K^+ -Ion). Jede Elektrode würde dann mit der jeweiligen Lösung in ein Gleichgewicht kommen, und im Gleichgewicht ist für die Zelle $\Delta G = 0$.

18. Osmotische Membrangleichgewichte

Für diesen Fall wollen wir annehmen, daß die Membran durchlässig sei für das Lösemittel sowie für einige (nicht für alle) Ionen. Eine Theorie für solche Membrangleichgewichte wurde zuerst von F. G. DONNAN aufgestellt; man spricht daher oft von Donnan-Gleichgewichten und Donnan-Potentialen. Ein einfaches Beispiel zeigt Abb. 12.7; hier enthält die Lösung auf der einen Seite ein Kation P^{z+} , das

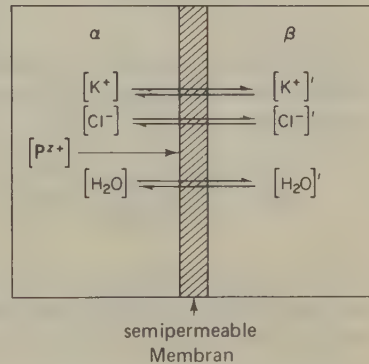


Abb. 12.7 Modell eines Systems mit semipermeabler Membran zur Diskussion eines Donnan-Gleichgewichts mit hochpolymeren Kationen P^{z+} und KCl als Neutralsalz. (Die für die Phase β geltenden Größen sind apostrophiert.)

von der Membran nicht durchgelassen wird. Dieses Kation mag eine makromolekulare Verbindung, z. B. ein Protein, sein. Die Gegenwart von Ionen, die nicht von der Membran durchgelassen werden, verursacht eine ungleiche Verteilung der anderen Ionen auf den beiden Seiten der Membran. Die Gleichgewichtsbedingungen sind

$$\tilde{\mu}_{K^+} = \tilde{\mu}'_{K^+}, \quad \tilde{\mu}_{Cl^-} = \tilde{\mu}'_{Cl^-} \quad \text{und} \quad \mu_{H_2O} = \mu'_{H_2O}$$

Falls die Aktivitäten der Wassermolekeln auf den beiden Seiten der Membran verschieden sind, entsteht ein osmotischer Druck, für den nach [7.40] im Gleichgewicht die folgende Beziehung gilt:

$$\Pi = \frac{RT}{V(\text{H}_2\text{O})} \ln \frac{a'(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{H}_2\text{O})} \quad [12.16]$$

Für die Ionen gilt nach [12.1], [8.41] und [8.46]:

$$\Pi V(\text{K}^+) - RT \ln \frac{a'(\text{K}^+)}{a(\text{K}^+)} = F\Delta\Phi \quad [12.17]$$

und

$$\Pi V(\text{Cl}^-) - RT \ln \frac{a'(\text{Cl}^-)}{a(\text{Cl}^-)} = -F\Delta\Phi \quad [12.18]$$

Wenn wir den Ausdruck für Π nach [12.16] entweder in [12.17] oder [12.18] einsetzen, erhalten wir:

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'(\text{K}^+)}{a(\text{K}^+)} \frac{[a(\text{H}_2\text{O})]^{r^+}}{[a'(\text{H}_2\text{O})]^{r^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Cl}^-)}{a'(\text{Cl}^-)} \frac{[a'(\text{H}_2\text{O})]^{r^-}}{[a(\text{H}_2\text{O})]^{r^-}} \quad [12.19]$$

Hierin sind

$$r^+ = \frac{V(\text{K}^+)}{V(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{und} \quad r^- = \frac{V(\text{Cl}^-)}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

Bei verdünnten Lösungen können wir annehmen, daß die Aktivität des Wassers in den beiden Lösungen gleich ist. [12.19] vereinfacht sich dann zu der folgenden Beziehung:

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'(\text{K}^+)}{a(\text{K}^+)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Cl}^-)}{a'(\text{Cl}^-)}$$

Wenn das nichtpermeative Ion P^{z+} nur in niedriger Konzentration vorliegt, können die Aktivitätsverhältnisse für die kleinen Ionen durch die Konzentrationsverhältnisse ersetzt werden; es ist dann:

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c'(\text{K}^+)}{c(\text{K}^+)}$$

und

$$c(\text{K}^+)c(\text{Cl}^-) = c'(\text{K}^+)c'(\text{Cl}^-) = c'^2$$

Unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingungen erhalten wir:

$$c(K^+) + zc(P^+) = c(Cl^-)$$

und

$$c'(K^+) = c'(Cl^-) = c'$$

Es ist daher

$$c'^2 = c(K^+) [c(K^+) + zc(P^{z+})]$$

Wenn wir auf beiden Seiten die Quadratwurzel ziehen und quadratische und höhere Ausdrücke für $c(P^+)$ vernachlässigen, erhalten wir:

$$\frac{c'}{c(K^+)} = 1 + \frac{zc(P^{z+})}{2c(K^+)} \tag{12.20}$$

Tab. 12.4 zeigt die berechneten Donnan-Effekte für verschiedene Ionenkonzentrationen. Besonders beachtlich ist, daß wir als Konsequenz der Anwesenheit nichtpermeativer Makroionen auf der einen Seite der Membran große Konzentrationsunterschiede bei diffusionsfähigen Ionen erhalten können. Gleichzeitig können beträchtliche Donnan-Potentiale auftreten*.

$zc(P^{z+})$	$c'_+ = c'_-$	c_+	c_-	$c'_+/c_+ = c_-/c'_-$	$\Delta\Phi(\text{mV})$
0,002	0,0010	0,00041	0,00241	2,44	22,90
	0,0100	0,00905	0,01105	1,10	2,56
	0,100	0,0990	0,1010	1,01	2,58
0,02	0,0010	0,00005	0,02005	20,05	76,96
	0,0100	0,00414	0,02414	2,41	22,65
	0,100	0,0905	0,1105	1,10	2,56

Tab. 12.4 Beispiele für DONNAN-Membrangleichgewichte bei 298 K (nach CHARLES TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley, New York 1961). Die Konzentrationen sind in mol dm^{-3} angegeben.

19. Membranpotentiale bei stationären Zuständen

Wenn zwei verschiedene Elektrolytlösungen durch eine permeable Wand getrennt sind, kann zwischen ihnen eine Potentialdifferenz auftreten. Solche Potentiale treten in galvanischen Zellen auf, bei denen die Halbzellen mit Salzbrücken oder porösen Diaphragmen verbunden sind. Ähnliche Potentiale beobachtet man an den äußeren Membranen lebender Zellen; sie sind eng mit wesentlichen physiolo-

* Einen ähnlichen Effekt könnten wir auch beobachten, wenn die Membran undurchlässig für das Lösemittel wäre. In diesem Falle würde natürlich kein osmotischer Gleichgewichtsdruck auftreten.

gischen Vorgängen wie der Weiterleitung elektrischer Impulse durch Nervenzellen und dem *aktiven Transport** von Ionen und Stoffwechselprodukten gegen den Konzentrationsgradienten durch Zellwände hindurch verknüpft. Da sich lebende Organismen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, stellen solche Potentiale keine Gleichgewichtspotentiale dar. In vielen Fällen können sie jedoch wie Potentiale stationärer Zustände behandelt werden.

Die Bewegung von Ionen durch eine Membran unter dem vereinigten Einfluß elektrischer Felder und Konzentrationsgradienten führt uns zu einem typischen Problem der *Elektrodiffusion*. Die im Jahre 1890 von MAX PLANCK gegebene Analyse dieses Phänomens war der Ausgangspunkt für alle weitere theoretische Arbeit auf diesem Gebiet. Abb. 12.8 zeigt schematisch das von PLANCK studierte System. Die Konzentrationen der positiven Ionen werden mit c_i bezeichnet, mit $i = 1 \dots n$; die Konzentrationen der negativen Ionen sind c_k mit $k = 1 \dots m$. Bei der Planckschen Behandlung des Problems wurde angenommen, daß alle Ionen dieselbe absolute Ladungszahl $|z|$ besitzen. Eine Erweiterung dieser Betrachtung auf verschiedene Werte von $|z|$ wurde von SCHLÖGL durchgeführt.

Die Membran in Abb. 12.8 wird als eine unendlich ausgedehnte, ebene Phase der Dicke δ mit der Dielektrizitätskonstante ε betrachtet. Die Ionenkonzentrationen auf beiden Seiten der Membran werden konstant gehalten. Im Falle einer galvanischen Zelle wird diese Bedingung durch eine Elektrolytbrücke (die als eine Art fließender Kontakt zwischen den beiden Elektrodenkammern dient) erfüllt.

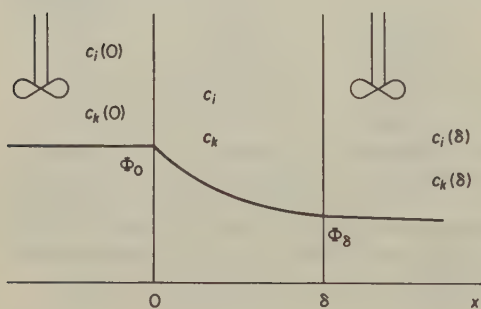


Abb. 12.8 Plancksches Modell für Membranpotentiale eines Systems im stationären Zustand. Die Membran erstreckt sich von $x=0$ bis $x=\delta$. Die Lösungen auf beiden Seiten der Membran werden gut gerührt, so daß die Ionenkonzentration innerhalb jeder Lösung gleichmäßig ist.

Bei lebenden Zellen sorgt der Ionentransport durch die Membranen hindurch für konstante Konzentrationen. Da wir stetige Flüsse J_i und J_k individueller Ionen durch die Membranen annehmen müssen, befindet sich das System nicht in einem Gleichgewichts-, sondern in einem stationären Zustand; letzterer ist dadurch charakterisiert, daß der gesamte elektrische Strom durch die Membran gleich null ist. Für den stetigen Fluß jeder ionischen Spezies gilt:

* Die Bezeichnung „aktiver Transport“ ist irreführend. Wenn ein Ion Huckepack genommen und so transportiert wird, ist es selbst passiv. Aber just dies nennt man *aktiven* Transport. Da sich die Bezeichnung jedoch durchgesetzt hat und jeder weiß, worum es sich handelt, mag sie stehen bleiben.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} + u_i c_i E = \text{const} \quad [12.21]$$

Hierin bedeuten u_i die Beweglichkeit der Spezies i und E die Feldstärke in der Membran. Nach [10.19] ist

$$\frac{u_i}{D_i} = \frac{z_i e}{kT}$$

Hiermit erhält [12.21] die Form

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} + \frac{D_i z_i e c_i E}{kT}$$

Wenn wir durch D_i dividieren, erhalten wir:

$$-\frac{dc_i}{dx} + \frac{z_i e}{kT} E c_i = A_i; \quad i = 1 \dots n \quad [12.22]$$

Hierin ist A_i eine Konstante. In ähnlicher Weise gilt

$$-\frac{dc_k}{dx} + \frac{z_k e}{kT} E c_k = B_k; \quad k = 1 \dots m \quad [12.23]$$

Zusätzlich zu den $m + n$ Gleichungen für die Flüsse muß auch an jedem Punkt in der Membran die Poissonsche Gleichung gelten:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} \sum (z_i c_i + z_k c_k) \quad [12.24]$$

Wir müssen also insgesamt $m + n + 1$ Differentialgleichungen lösen; hierbei tritt dieselbe Zahl von Integrationskonstanten auf.

In Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes findet im stationären Zustand kein Nettoladungstransport statt; es gilt daher

$$\sum (I_i + I_k) = \sum (z_i e J_i + z_k e J_k) = 0$$

Die Ionenkonzentrationen haben bei $x = 0$ und $x = \delta$ bestimmte Werte, so daß auch die Werte für $c_i(0)$, $c_i(\delta)$, $c_k(0)$ und $c_k(\delta)$ festgelegt sind. Insgesamt gibt es also $2(m + n) + 1$ Bedingungen, die genügen, um die $m + n + 1$ Integrationskonstanten und $m + n$ Flüsse (oder die Konstanten A_i und B_k) festzulegen. Das Problem ist mathematisch gut definiert; gleichwohl bereitet die allgemeine Integration des Gleichungssystems große Schwierigkeiten.

Wir betrachten nun den von Planck behandelten, vereinfachten Fall, bei dem $z_i = 1$ und $z_k = -1$ sind.

Wir führen zunächst dimensionslose Variable ein:

$$\begin{aligned}\zeta &= \frac{x}{\delta} & \varphi &= \frac{e\Phi}{kT} \\ p &= \frac{\sum c_i}{C} & n &= \frac{\sum c_k}{C}\end{aligned}$$

Hierin ist $C := \sum c_i + \sum c_k = \text{const.}$ Mit diesen dimensionslosen Größen erhält die POISSONSche Gleichung die Form

$$\frac{\lambda^2}{\delta^2} \frac{d^2 \varphi}{d\zeta^2} = -(p - n) \quad [12.25]$$

Hierin ist $\lambda^2 = \varepsilon_0 \varepsilon kT / e^2 C$. Der Ausdruck $(p - n)$ bedeutet den Überschuß an positiven gegenüber der negativen Ladungen in der Membran, λ ist die Dicke der Ionenwolke, wie sie in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie definiert ist. Die Näherungslösungen der PLANCKschen Gleichung beruhen auf verschiedenen Annahmen über das Verhältnis λ^2 / δ^2 in [12.25].

Der von Planck selbst (1890) durchgeführten Näherungslösung liegt die Annahme zugrunde, daß die Membran sehr viel dicker sei als die Debye-Hückelsche Ionenwolke: $\lambda^2 / \delta^2 \ll 1$

Diese Näherungslösung müßte also bei relativ dicken Membranen oder hohen Ionenkonzentrationen gut erfüllt sein. Aus [12.25] würde dann folgen, daß $p \approx n$ (Elektroneutralität innerhalb der Membran), obwohl $d^2 \varphi / d\zeta^2 \neq 0$ ist (elektrisches Feld innerhalb der Membran nicht konstant).

D. GOLDMAN führte 1943 eine Näherungslösung mit der entgegengesetzten Annahme durch, nämlich $\lambda^2 / \delta^2 \gg 1$ (extrem dünne Membran oder sehr niedrige Ionenkonzentration). Mit dieser Annahme erhalten wir aus [12.25]:

$$\frac{d^2 \varphi}{d\zeta^2} = -(p - n) \frac{\delta^2}{\lambda^2} \rightarrow 0$$

Dies bedeutet, daß die Feldstärke $E = -d\Phi/dx$ in der Membran konstant ist, selbst wenn die Membran nicht elektroneutral ist ($p \neq n$). Die Goldmansche Näherung ist also das *Modell eines konstanten Feldes*. Sie bietet den großen Vorzug, daß sie einen expliziten Ausdruck für das Membranpotential $\Delta\Phi$ liefert, das in der Planckschen Gleichung nur implizit als ein Paar transzendenter Gleichungen enthalten ist.

Die Ergebnisse der Näherungsgleichungen von Planck und Goldman stimmen, wie wir aus [12.27] sehen werden, für den besonderen Fall $C(0) = C(\delta)$ überein, wenn also die Gesamtionenkonzentration auf beiden Seiten der Membran gleich ist. In diesem Falle liefert auch das Plancksche Modell ein konstantes Feld innerhalb der Membran.

Tab.12.5 zeigt einige Beispiele von Ionenkonzentrationen an Zellmembranen. Bei Nervenzellen sind unter physiologischen Bedingungen die Gesamtionenkon-

Präparat	Ionenkonzentrationen in mmol/kg					
	[K ⁺]		[Na ⁺]		[Cl ⁻]	
	innen	außen	innen	außen	innen	außen
Nervenstamm						
vom Tintenfisch	410	10	49	460	40	540
Froschnerv	110	2,5	37	120	—	120
Froschmuskel	125	2,5	15	120	1,2	120
Rattenmuskel	140	2,7	13	150	—	140
Pflanzenzellen:						
Nitella Clavata	54	0,005	10	0,02	91	1
Chara Ceratophylla	88	1,2	142	60	225	75

Tab. 12.5 Ionenkonzentrationen an Zellmembranen.

zentrationen auf beiden Seiten der Membran etwa gleich groß, wobei jedoch im Inneren der Zelle ein Überschuß an K⁺-Ionen und außerhalb der Zelle ein Überschuß an Na⁺-Ionen besteht. Die Ruhepotentiale an natürlichen Membranen können unter diesen Bedingungen nach Goldman oder Planck ziemlich genau berechnet werden. Welches der beiden Modelle die Natur selbst bevorzugt, ist aus diesem Ergebnis allerdings nicht zu erfahren. Letztlich reduziert sich das Problem auf die Frage, welche Ionenkonzentrationen im Innern der 10 nm dicken Membran herrschen.

Für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran gilt die folgende Beziehung:

$$\Delta\Phi = \Phi_\delta - \Phi_0 = \frac{kT}{e} \ln \xi$$

[12.26]

Es ist $\ln \xi = \varphi := \frac{e\Phi}{kT}$. Damit wird

$$\Phi_\delta = \frac{kT}{e} \ln \xi(\delta), \quad \Phi_0 = \frac{kT}{e} \ln \xi(0)$$

$$\text{und } \Phi_\delta - \Phi_0 \equiv \Delta\Phi = \frac{kT}{e} \ln \frac{\xi(\delta)}{\xi(0)} = \frac{kT}{e} \ln \xi$$

Unter der Annahme, daß innerhalb der Membran Elektroneutralität herrscht, erhält man durch Integrieren der Planckschen Gleichungen:

$$\frac{\xi U_\delta - U_0}{V_\delta - \xi V_0} = \frac{\ln \frac{C_\delta}{C_0} - \ln \xi}{\ln \frac{C_\delta}{C_0} + \ln \xi} \frac{\xi C_\delta - C_0}{C_\delta - \xi C_0}$$

[12.27]

Hierin ist

$$U = \sum D_i C_i \quad \text{und} \quad V = \sum D_k C_k$$

Zur praktischen Anwendung der Planckschen Theorie muß man zunächst [12.27] nach ξ auflösen. Dies geschieht durch die NEWTONSche Methode und unter Anwendung eines einfachen Computerprogramms*. Anschließend berechnet man die Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ nach [12.26]. Diese beiden Planckschen Gleichungen wurden häufig zur Berechnung von Potentialen an elektrolytischen Grenzschichten verwendet**.

Bei der Goldmanschen Näherung können wir nicht einfach [12.22] und [12.23] addieren, um einen einzelnen Ausdruck für $C(x)$ zu bekommen; der Hinderungsgrund hierfür ist die Ungültigkeit der Elektroneutralitätsbedingung $\sum c_i = \sum c_k$. Andererseits können wir jede der beiden Gleichungen unmittelbar integrieren, da das Feld in der Membran konstant ist ($E = \text{const}$). Die Bedingungen $c_i(0)$, $c_i(\delta)$ usw. bestimmen dabei die $m + n$ Integrationskonstanten und die $m + n$ Ionenflüsse. Zur Berechnung von $\Delta\Phi$ wenden wir die Bedingung für den stationären Zustand an, daß der Nettoladungstransport = 0 sei. Es ist dann:

$$\Delta\Phi = \frac{kT}{e} \ln \frac{\sum D_i C_i(\delta) + \sum D_k C_k(0)}{\sum D_i C_i(0) + \sum D_k C_k(\delta)} \quad [12.28]$$

Diese Goldmansche Gleichung ist nicht auf AB-Elektrolyte beschränkt, kann also auch auf Mischungen von Ionen verschiedener Ladung angewendet werden.

20. Nervenleitfähigkeit

Im Jahre 1850 führte HELMHOLTZ erfolgreich ein Experiment aus, das bis dahin als aussichtslos angesehen worden war: Er bestimmte die Geschwindigkeit der Reizleitung in einem Froschnerv zu etwa 30 m s^{-1} . 16 Jahre später begann BERNSTEIN seine Untersuchungen über den Ursprung der Nervenreizung. Diese Arbeiten wurden noch vor der Aufstellung der Dissoziationstheorie durch ARRHENIUS im Jahre 1883 und vor den glänzenden elektrochemischen Untersuchungen des ausgehenden 19. Jahrhunderts durchgeführt. Die NERNSTSche Arbeit über elektrochemische Zellen erschien 1888, die PLANCKSche Analyse der Elektrodifffusion 1890. Schon im Jahre 1902 publizierte Bernstein definitive Resultate seiner Membrantheorie der Nervenreizung, die auf der Depolarisation einer Nervenzellmembran beruht, die selektiv für K^+ -Ionen durchlässig ist. Noch im selben Jahr zeigte jedoch OVERTON, daß Na^+ -Ionen eine wesentliche Rolle bei der Auslösung

* E. L. STIEFEL, *An Introduction to Numerical Mathematics*; Academic Press, New York 1963, S. 79.

** Siehe z. B. D. MACINNES, *The Principles of Electrochemistry*; Dover Publications, New York 1961, Kap. 13.

eines *Aktionspotentials* spielen, wie man den sich durch einen Nerv fortpflanzenden Impuls nannte.

Experimentelle Untersuchungen der Potentiale an Nervenmembranen und der Ionenströme durch diese Membranen wurden durch die Kleinheit der Nervenzellen erheblich erschwert und verzögert. Rasche Fortschritte wurden jedoch möglich, nachdem J. Z. YOUNG im Jahre 1936 auf die ungewöhnliche Größe der Nervenstränge in bestimmten Tintenfischen hingewiesen hatte; diese Nervenstränge hatten Durchmesser bis zu $10^3 \mu\text{m}$ im Vergleich zu dem normalen Durchmesser von $0,1 \cdots 20 \mu\text{m}$. In diese geradezu gigantischen Nervenstränge konnten nun Elektroden eingeführt werden, ja es war möglich, das Medium der Nervenzellen (das Zytoplasma) herauszudrücken und durch beliebige Elektrolytlösungen zu ersetzen. Durch die brillanten Arbeiten von HODGKIN und HUXLEY sowie von COLE konnten die wichtigsten Mechanismen der Nervenimpulse aufgeklärt werden. Bis zum heutigen Tage blieb jedoch ein großes Problem ungelöst: die Erklärung der elektrischen Eigenschaften der Nervenmembranen durch die Struktur der sie bildenden Proteine und Lipide. Abb. 12.9 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts durch das Axon einer Nervenzelle.

Abb. 12.10 zeigt eine Nervenfasern mit einer schematischen Darstellung der Ionenverteilung an der Zellmembran. Im Ruhezustand beträgt die Potentialdifferenz etwa -70 mV bei 298 K ; dies ist ziemlich genau der für ein NERNSTsches Gleichgewichtspotential berechnete Wert:

$$\Delta\Phi = \frac{-RT}{F} \ln \frac{[\text{K}^+]_{\text{innen}}}{[\text{K}^+]_{\text{außen}}}$$

Aus diesem Ergebnis dürfen wir allerdings nicht schließen, daß sich das System im Gleichgewicht befinde. Die Anwendung der Gleichungen von PLANCK oder GOLDMAN für den stationären Zustand würden nahezu dasselbe Ergebnis bringen, vorausgesetzt, daß die Beweglichkeit der K^+ -Ionen in der Membran viel größer ist als die der anderen Ionen, z. B. Na^+ und Cl^- .

Legt man einen depolarisierenden Spannungsstoß von mindestens 20 mV an, so daß das Membranpotential $\Delta\Phi$ von -70 auf etwa -50 mV abfällt, dann wird nahezu momentan die Durchlässigkeit der Membran für Na^+ -Ionen und etwas langsamer auch die für K^+ -Ionen erhöht (Abb. 12.10). Als eine Konsequenz dieser weitergehenden Depolarisation werden auch solche Membranflächen depolarisiert, die dem Bereich des ursprünglichen Depolarisationspulses benachbart sind, und zwar wegen des Spannungsabfalls entlang der Nervenfasern durch einen höheren als den kritischen Betrag von $I \cdot R$, der für die Auslösung eines Aktionspotentials benötigt wird. Das Ergebnis hiervon ist eine rasch voranschreitende Depolarisationswelle, die den eigentlichen Nervenimpuls darstellt.



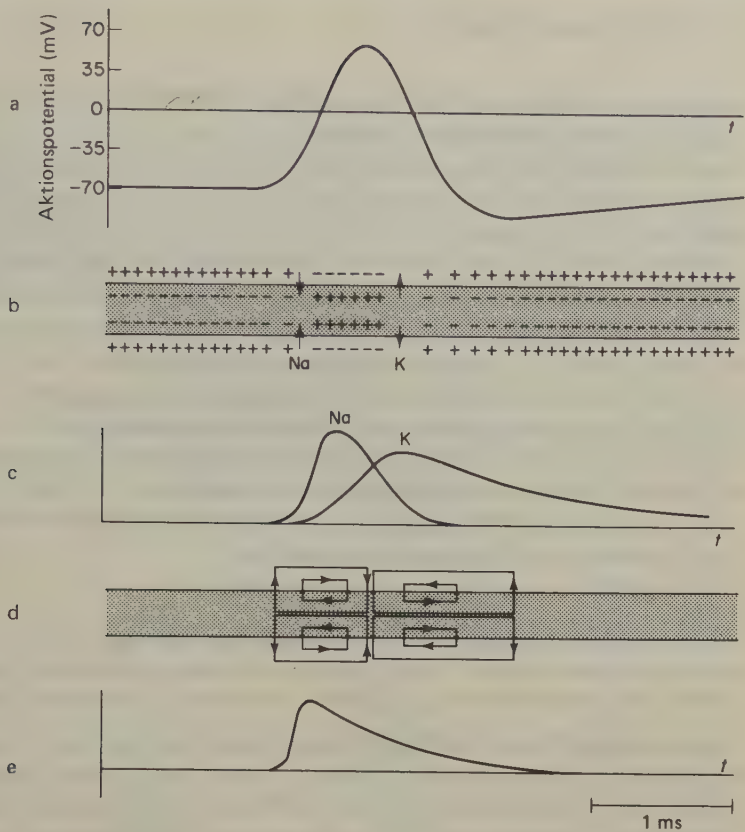


Abb. 12.10 Schematische Darstellung der Ereignisse während der Fortpflanzung eines Nervenreizes entlang einer Nervenfasern. (a) Aktionspotential (zeitliche Änderung des Potentials an einer Nervenfasern); (b) Polarität der Potentialdifferenz an der Membran; (c) Zeitliche Änderung der Durchlässigkeit der Membran für Na⁺- und K⁺-Ionen; (d) Richtung lokaler Kreisströme; (e) Zeitliche Änderung der gesamten Membranleitfähigkeit.

Abb. 12.9 Elektronenmikroskopische Aufnahme (126 000fach) eines Dünnschnitts durch den Sehnerv einer erwachsenen Ratte. Ein Axon (mit Myelin) ist zusammen mit Teilen von vier anderen Axonen gezeigt. Der eigentliche Nervenstrang besteht aus mehreren tausend solcher Axonen. Die spiralförmigen Schichten des Myelins werden von den äußeren Membranen besonderer Zellen gebildet, welche man *Oligodendrozyten* nennt, die sich um die Axonen der Neuronen winden und dadurch eine isolierende Hülle bilden. In regelmäßigen Intervallen von jeweils etwa dem 100fachen des Durchmessers des Axons finden sich entlang des Neurons Öffnungen in dieser Hülle, die man *Ranviersche Schnürringe* nennt. Der Depolarisationsstoß des Aktionspotentials springt von einem Schnürring zum nächsten; diesen Vorgang nennt man *saltatorische Leitung*. Im *Axoplasma* verteilt finden sich dunkle kreisförmige Stellen, welche Querschnitte durch die *Neurotubuli* darstellen; diese durchsetzen das Axon zwischen dem eigentlichen Körper des Neurons und den Synapsen am Ende des Axons. Die Neurotubuli stellen ein Transportmittel für irgendwelche Stoffe vom Zellkörper zu den Synapsen dar. (Fotografie von Alan Peters, Department of Anatomy, Boston University School of Medicine, aus *The Fine Structure of the Nervous System* von A. Peters, S.L. Palay und H. de F. Webster, Harper and Row, New York 1970).

21. Elektrodenkinetik

Die Geschwindigkeit der Vorgänge an Elektrodenoberflächen ist das Forschungsobjekt der *elektrochemischen Kinetik*.

Eine chemische Reaktion an einer Elektrode ähnelt in vieler Hinsicht einer Reaktion an einer festen Katalysatoroberfläche. Wir können eine Metallelektrode in der Tat als eine katalytische Oberfläche auffassen, die die Übertragung von Elektronen auf Molekeln und Ionen oder von dieser auf die Elektrode katalysiert. Eine Elektrodenreaktion besteht daher aus einer Anzahl von Einzelschritten, ganz ähnlich denen bei der heterogenen Katalyse (11-15):

- (1) Diffusion der reagierenden Stoffe an die Elektrode
- [(2) Reaktion in der Schicht direkt benachbart zur Elektrode]
- (3) Adsorption der reagierenden Stoffe an die Elektrode
- (4) Übertragung von Elektronen auf die adsorbierten Spezies (Reduktion) oder von diesen Spezies auf die Elektrode (Oxidation)
- (5) Desorption der Reaktionsprodukte von der Elektrode
- [(6) Reaktion in der Elektrodengrenzschicht]
- (7) Wegdiffusion der Produkte von der Elektrode.

(Die Schritte 2 und 6 gehören nicht notwendigerweise zu dieser Reaktionsfolge; sie wurden daher in Klammern gesetzt. Ein Beispiel für einen solchen Schritt wäre die Zersetzung oder Bildung eines komplexen Ions in der Lösung vor oder nach dem elektrolytischen Vorgang.)

Die allgemeine Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten zeigt, wie sich ein System bei einer chemischen Reaktion quasi auf einer gekrümmten Fläche, die die potentielle Energie repräsentiert, vom Tal der Edukte über den Sattelpunkt des aktivierten Komplexes ins Tal der Produkte (vgl. 9-34) bewegt. Um ihm über den Sattelpunkt zu helfen, muß dem System eine bestimmte Aktivierungsenergie zugeführt werden. Die allgemeinste Möglichkeit ist, das System zu erwärmen. Hierbei werden höhere Translations-, Rotations- und Schwingungsniveaus besetzt. Eine weitere Möglichkeit ist die Aktivierung der Molekeln durch Absorption von Strahlungsenergie (Licht, UV, ionisierende Strahlung). Bei der dritten Aktivierungsmöglichkeit wird die Energie eines elektrischen Feldes zur Aktivierung geladener Spezies ausgenützt. Zu dieser elektrochemischen Aktivierung trägt naturgemäß stets auch ein Anteil an thermischer Aktivierung bei. Die Kinetik elektrochemischer Prozesse beruht daher auf einer Kombination thermischer und elektrischer Aktivierung. Das grundlegende theoretische Problem der elektrochemischen Kinetik besteht in der Aufklärung des Mechanismus, wie thermische und elektrische Aktivierungsenergie zusammenwirken, um die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Dieses Problem führt uns zur Theorie des *Übertragungskoeffizienten* α , den wir später diskutieren werden. Zuvor betrachten wir jedoch die verschiedenen Einzelschritte bei Elektrodenreaktionen.

22. Polarisation

Im Gleichgewicht wird die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung *durch* eine Elektrode genau durch die Elektronenübertragung *auf* diese Elektrode ausgeglichen; die Stromstärken in beiden Richtungen sind also gleich: $\vec{i} = \overleftarrow{i}$. Die im Gleichgewicht herrschende Potentialdifferenz $\Delta\Phi_{eq}$ wird durch diese Bedingung bestimmt. Wie bei jeder chemischen Reaktion besteht der Gleichgewichtszustand nicht im Aufhören jeglichen Austausches, sondern in der Gleichheit der Geschwindigkeiten des betrachteten Vorgangs und seiner Umkehrung. Die *Stromdichte* des Austauschstromes im Gleichgewicht bezeichnet man mit dem Symbol i_0 . Da weder in der einen noch in der anderen Richtung ein Nettostrom zu beobachten ist, können wir i_0 nicht direkt messen; wir können die Austauschstromdichte jedoch aus der Austauschgeschwindigkeit radioaktiv markierter Stoffe zwischen Elektroden und Lösung berechnen. Tab. 12.6 zeigt Werte von i_0 für einige Elektrodenreaktionen. Es ist sehr interessant, daß sich diese Austauschreaktionsgeschwindigkeiten um viele Zehnerpotenzen unterscheiden können.

Metall	System	Medium	$\log i_0$ (i_0 in $A\ cm^{-2}$)
Quecksilber	Cr^{3+}/Cr^{2+}	KCl	-6,0
Platin	Ce^{4+}/Ce^{3+}	H_2SO_4	-4,4
Platin	Fe^{3+}/Fe^{2+}	H_2SO_4	-2,6
Palladium	Fe^{3+}/Fe^{2+}	H_2SO_4	-2,2
Gold	H^+/H_2	H_2SO_4	-3,6
Platin	H^+/H_2	H_2SO_4	-3,1
Quecksilber	H^+/H_2	H_2SO_4	-12,1
Nickel	H^+/H_2	H_2SO_4	-5,2

Tab. 12.6 Austauschstromdichten i_0 bei 298,15 K für einige Elektrodenreaktionen (nach J. O' M. BOCKRIS, und A. K. N. REDDY, *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York 1970).

Wenn eine elektrochemische Zelle unter Ungleichgewichtsbedingungen arbeitet, dann ist $\vec{i} \neq \overleftarrow{i}$ und wir können eine Nettostromdichte beobachten: $i = \vec{i} - \overleftarrow{i}$. Unter diesen Bedingungen weicht die gemessene Potentialdifferenz zwischen den Elektroden vom Gleichgewichtswert $\Delta\Phi_{eq} := E$ ab. Verwandelt die Zelle chemische freie Energie in elektrische Energie, dann ist $\Delta\Phi < E$. Umgekehrt ist $\Delta\Phi > E$, wenn die Zelle unter Zufuhr elektrischer Energie eine chemische Reaktion gegen das Gefälle der freien Energie hervorruft. Der tatsächlich gemessene Wert von $\Delta\Phi$ hängt von der Stromdichte i an den Elektroden ab. Die Differenz

$$\Delta\Phi(i) - \Delta\Phi(0) = \eta$$

[12.29]

nennt man die *Polarisation* der Zelle. Der Wert von η wird teilweise durch die Größe des Potentials $I \cdot R$ bestimmt, das zur Überwindung des Widerstandes R im Elektrolyten und in den Zuleitungen notwendig ist. Die entsprechende elek-

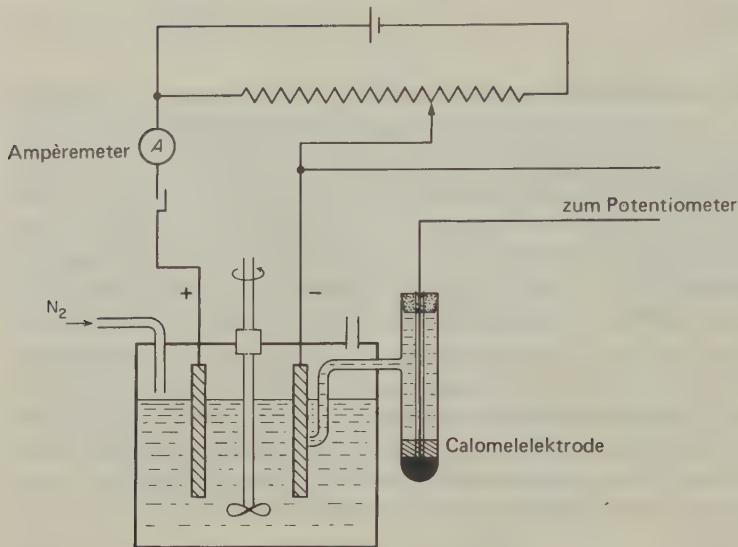


Abb. 12.11 Apparat zur Messung des Potentials einer Elektrode relativ zu dem einer Standardbezugselektrode. Das Potential wird als Funktion der Stromdichte an der zu untersuchenden Elektrode gemessen.

trische Energie $I^2 R$ wird in Wärme verwandelt (JOULEsche Wärme) und ist damit analog den Reibungsverlusten bei irreversiblen mechanischen Vorgängen. Von eigentlichem theoretischem Interesse ist der andere Bruchteil von η , der auf geschwindigkeitsbestimmende Elektrodenvorgänge zurückzuführen ist. Die zugehörige elektrische Energie wird hier zur Lieferung der freien Aktivierungsenergie eines oder mehrerer Schritte der Elektrodenreaktion gebraucht.

In der elektrochemischen Kinetik wollen wir gewöhnlich die Reaktionen an einer bestimmten Elektrode, also in einer bestimmten Halbzelle untersuchen. Hierzu führen wir in die Zelle eine Hilfselektrode ein, deren elektrolytische Verbindung unmittelbar an der Oberfläche der zu untersuchenden Elektrode endet. Eine solche Anordnung ist in Abb. 12.11 gezeigt. Die mit einer solchen Anordnung gemessenen wahren Elektrodeneigenschaften sind für eine ganze Reihe technischer Probleme von Bedeutung.

23. Diffusionsüberspannung

Wenn die verschiedenen elektrochemischen Reaktionsschritte ($2 \cdots 6$ nach obigem Schema) hinreichend schnell sind, kann die Gesamtgeschwindigkeit der Elektrodenreaktion diffusionskontrolliert sein. Hierbei erinnern wir uns daran, daß schnelle Reaktionen in Lösung und an katalytischen Oberflächen ebenfalls von

der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig werden können (S. 591f.). Der Diffusionsvorgang an Elektroden hängt von der Form der Elektrode, von ihrem Bewegungszustand und von der Stärke des Rührens des Elektrolyten ab.

Mit der Diffusion in Richtung auf eine ruhende, planare Elektrode in einer kräftig gerührten Lösung hat sich NERNST 1904 beschäftigt (9-42); unter diesen Umständen bleibt nur eine etwa $10^{-4} \dots 10^{-5}$ m dicke Schicht über der Elektrode in Ruhe und wirkt als eine Diffusionsbarriere. Als Beispiel betrachten wir die Entladung von Cu^{2+} -Ionen und die Abscheidung von Kupfer an der Kathode. In einer stationären Schicht der Dicke δ wird eine Verarmung an Cu^{2+} -Ionen eintreten. Für die Geschwindigkeit, mit der das Kupfer abgeschieden wird (n bezeichnet die Menge an Kupfer), gilt (vgl. 9-42):

$$-\frac{dn}{dt} = D \cdot \mathcal{A} \frac{dc}{dx} = D \cdot \mathcal{A} \frac{c - c_0}{\delta} \quad [9.81 a]$$

Hierin bedeutet \mathcal{A} die Oberfläche der Elektrode; c und c_0 sind die Konzentrationen von Cu^{2+} -Ionen im Innern der Elektrolytlösung und an der Elektrodenoberfläche. Hierbei wird angenommen, daß der Diffusionskoeffizient D der Cu^{2+} -Ionen unabhängig von deren Konzentration ist. Wenn die Diffusion stationär geworden ist, haben wir im Innern der Grenzschicht δ einen linearen Konzentrationsgradienten.

Für den Stromfluß zur Kathode gilt:

$$I_\delta = -zF \frac{dn}{dt} = \frac{zFD \mathcal{A} (c - c_0)}{\delta} \quad [12.30]$$

Hierbei ist z die Ladungszahl der in dieser Halbreaktion abzuschcheidenden Ionen, in unserem Falle also 2.

Der Abfall der Aktivität der Cu^{2+} -Ionen in der Diffusionsgrenzschicht führt zu einer Potentialdifferenz, wie wir sie schon bei den Konzentrationszellen kennengelernt haben:

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_0}{a} \quad [12.31]$$

Die Größe η_D nennt man die *Konzentrations- oder Diffusionsüberspannung*.

Da diese Polarisation der Elektrode mit Unterschieden in der Konzentration der elektroaktiven Spezies, z. B. von Cu^{2+} -Ionen, an der Elektrodenoberfläche und im Innern der Lösung verknüpft ist, wurde sie früher als *Konzentrationspolarisation* bezeichnet. Die meisten Elektrochemiker bezeichnen die Größe η_D nun als Konzentrationsüberspannung.

Aus [12.31] folgt:

$$c_0 = c \frac{\gamma}{\gamma_0} \exp \frac{zF\eta_D}{RT} \quad [12.32]$$

Hierin ist γ/γ_0 das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten entsprechend dem Konzentrationsverhältnis c/c_0 .

Aus [12.30] und [12.32] erhalten wir:

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\gamma_0}{\gamma} \left(1 - \frac{\delta I_\delta}{\mathcal{A} c D |z| F} \right) \right]$$

Der Grenzwert von I_δ würde einer Entladung jedes Ions entsprechen, das die Elektrode trifft, so daß $c_0 = 0$ wäre. Für diesen Fall gilt:

$$I_{\max} = \frac{zFD\mathcal{A}c}{\delta} \quad [12.33]$$

Für $I \rightarrow I_{\max}$ geht $\eta \rightarrow -\infty$; bevor es soweit käme, würde allerdings irgendeine andere Ionenart entladen werden. Die Werte für δ liegen bei etwa 10^{-4} m, die von D bei ungefähr 10^{-9} m² s⁻¹. Mißt man c in mol m⁻³, dann ist nach [12.33] die Stromdichte I_{\max}/\mathcal{A} in A m⁻² meist etwa gleich dem Zahlenwert von c .

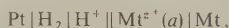
24. Diffusion ohne stationären Zustand: Polarographie

Es gibt zahlreiche interessante Beispiele für elektrochemische Reaktionen, deren Geschwindigkeit durch zeitabhängige Diffusionsvorgänge (nichtstationäre Zustände) bestimmt wird. Beispiele hierfür sind die Anlauf- oder Abklingvorgänge zu Beginn oder bei Beendigung einer Reaktion, außerdem Systeme, bei denen die Elektrolytlösung nicht gerührt wird, und solche, bei denen die Elektrodenoberfläche kontinuierlich erneuert wird. Diese Probleme sind oft von praktischer Bedeutung in der angewandten Elektrochemie, sie führen jedoch keine neuen elektrochemischen Prinzipien oder Konzepte ein. Wir wollen sie daher an dieser Stelle nicht diskutieren, mit einer Ausnahme: der Polarographie. Diese Technik soll uns auch einige Fußangeln bei der Behandlung nichtstationärer Zustände verdeutlichen.

Wir betrachten die Elektrolyse einer Lösung mit verschiedenen Kationen (Cu²⁺, Tl⁺, Zn²⁺ usw.). Für jede Ionenart gibt es ein bestimmtes Potential, bei dem die kathodische Entladung dieser Ionen einsetzt. Dieses Potential hängt vom Normalpotential der Elektrode Mt^{z+}/Mt und von der Aktivität von Mt^{z+} in der Lösung ab. Für die Reduktion von Mt^{z+} zu Mt gilt bei 298,15 K*:

$$E = E^\ominus + \frac{0,0592 \text{ V}}{|z|} \log a(\text{Mt}^{z+})$$

* Diese Gleichung läßt sich für die folgende Kette aus [12.9] herleiten:



wenn das linke Symbol die Normalwasserstoffelektrode darstellt.

Eine Änderung der Ionenaktivität um eine Zehnerpotenz ändert das Abscheidungspotential der Ionen um $0,0592/|z|$ Volt, einer Änderung der Aktivität um zwei Zehnerpotenzen würde eine Änderung des Abscheidungspotentials um $2 \cdot 0,0592/|z|$ Volt entsprechen (298,15 K).

Wenn wir die an unsere elektrolytische Zelle gelegte Spannung allmählich erhöhen, scheidet sich an der Kathode zunächst das am leichtesten reduzierbare Kation ab, also das mit dem »positivsten« Abscheidungspotential. Bei weiterer Erhöhung der angelegten Spannung erhöht sich auch die Stromstärke; zugleich nimmt aber die Konzentration der gerade abzuscheidenden Ionenart in der Nachbarschaft der Kathode immer mehr ab, insbesondere wenn die Lösung nicht gerührt wird. Diese *Konzentrationspolarisation* führt zu einer Konzentrationsüberspannung. Schließlich wird der Grenzwert von I_a erreicht, der durch [12.33] für den Fall einer stationären Elektrode gegeben ist: Die Abscheidungsgeschwindigkeit wird von der Geschwindigkeit der Nachlieferung dieser Ionenart bestimmt. Gleichzeitig wird die Strom-Spannungs-Kurve allmählich flach und verläuft horizontal, bis das angelegte Potential den Wert erreicht, der dem Abscheidungspotential des nächsten Kations entspricht. Hier beginnt nun das zweite Ion sich an der Kathode abzuscheiden, obwohl immer noch eine beträchtliche Konzentration des ersten Ions im Innern der Lösung vorhanden ist. Gleichzeitig beginnt die Stromstärke wieder anzusteigen; die Strom-Spannungs-Kurve verläuft wieder flacher, bis ein erneuter Potentialanstieg zu einem neuen Grenzwert von I_a führt, der durch die Summe der c -Werte für die beiden reduzierbaren Kationen bestimmt wird. Auf diese Weise lassen sich noch weitere Ionen in der Lösung am Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve erkennen.

JAROSLAV HEYROVSKY in Prag entdeckte 1922 die analytische Bedeutung dieses Prinzips und entwickelte eine elegante Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von Elektrolyten, die verschiedene Metallkationen enthalten. Mit SHIKATA baute er 1924 ein automatisches Analysengerät, das er *Polarograph* nannte. Seither heißt diese Analysenmethode *Polarographie*. Sie wurde in den späteren Jahrzehnten weiterentwickelt und auch auf nichtionogene, oxidierbare oder reduzierbare Stoffe angewandt.

Wenn wir verschiedene reduzierbare Stoffe in einer Lösung an der von ihnen hervorgerufenen Konzentrationspolarisation unterscheiden wollen, müssen wir eine Kathode von sehr kleiner Fläche benutzen, da sonst die durch die Zelle fließende Stromstärke außerordentlich hoch würde. Wir müssen außerdem jede mechanische Bewegung des Elektrolyten, vor allem aber eine aktive Wanderung der abzuscheidenden Ionen unter dem Zug des elektrischen Feldes vermeiden; die jeweils gemessene Stromstärke muß also ausschließlich durch einen diffusionskontrollierten Prozeß bestimmt werden. Weiterhin sollte die Kathodenoberfläche rein, reproduzierbar und leicht zu erneuern sein. Alle diese Bedingungen lassen sich durch eine *Quecksilbertropfelektrode* erfüllen, von der in kontinuierlicher Folge kleine Tröpfchen mit einem Durchmesser von etwa 0,5 mm abtropfen. Ein Quecksilbersee auf dem Boden der Zelle dient als Bezugs elektrode und Anode. Wegen ihrer großen Fläche wird sie nur sehr geringfügig polarisiert.

Abb. 12.12 zeigt das Schema eines Polarographen nach HEYROVSKY. Da sich

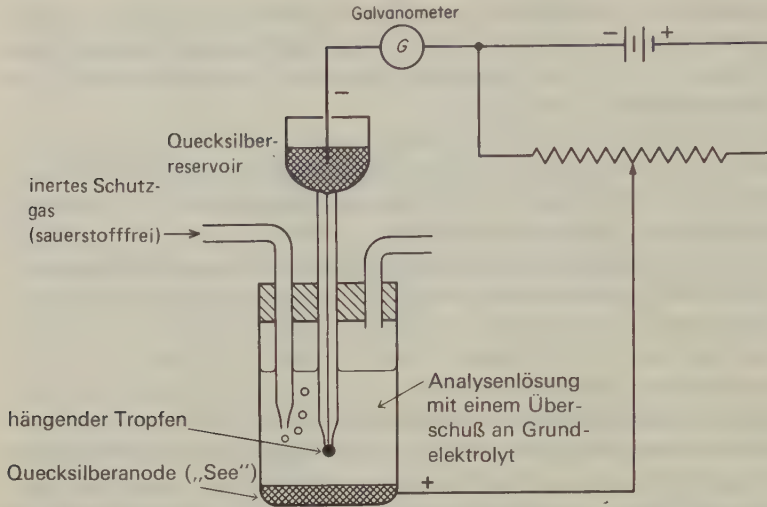


Abb. 12.12 Schematische Darstellung eines Polarographen nach Heyrovský.

Sauerstoff leichter als viele andere elektroaktive Spezies reduzieren läßt, muß die Lösung sorgfältig von Spuren Sauerstoff befreit werden, indem man ganz reinen Stickstoff oder ganz reines Argon hindurchleitet. Abb. 12.13 zeigt eine typische Strom-Spannungs-Kurve für eine Lösung, die je $10^{-4} \text{ m Cu}^{2+}$, Ti^{+} und Zn^{2+} sowie $0,1 \text{ m KNO}_3$ enthält. Das Kaliumnitrat wird in einem großen Überschuß als *Grundelektrolyt* zugesetzt. Seine hohe Konzentration bewirkt, daß die Überführungszahl des zu analysierenden Ions (*Depolarisator*) sehr klein ist. Der Depolarisator gelangt lediglich durch Diffusion an die Meßelektrode. Die K^{+} -Ionen des Kaliumnitrats werden trotz ihrer hohen Konzentration nicht entladen, da sie ein außerordentlich hohes negatives Abscheidungspotential besitzen. Auch die stets vorhandenen H^{+} -Ionen können nicht entladen werden, da sie am Quecksilber eine hohe Überspannung haben; dies ist ein großer Vorzug der Polarographie. Auf diese Weise lassen sich viele Ionen, unter bestimmten Bedingungen selbst Na^{+} - und K^{+} -Ionen, untersuchen, die normalerweise wesentlich negativere Abscheidungspotentiale als das H^{+} haben.

Während ein hängender Quecksilbertropfen anwächst, steigt der Strom bis zu einem Maximum an; beim Abfallen des Tropfens sinkt die Stromstärke auf ein Minimum. Ein Polarogramm besteht daher aus einer Folge scharfer Maxima und Minima in der Strom-Spannungs-Kurve; den analytisch auszuwertenden Kurvenverlauf erhält man durch Verbinden der Mittelwerte. Die mittlere Stromstärke ist in jedem Augenblick der an der Tropfelektrode in der Zeiteinheit umgesetzten Stoffmenge proportional. Da die Wanderung des Depolarisators zur Tropfelektrode diffusionskontrolliert ist, hängt die Geschwindigkeit, mit der er an die Elektrode gelangt, nur von der Differenz der Konzentrationen zwischen dem Innern der Lösung und der Elektrodenoberfläche ab. Die Stromstärke erreicht jeweils das nächsthöhere Plateau, wenn die Konzentration des gerade reduzierten (oder oxi-

dierten) Ions an der Elektrodenoberfläche null geworden ist. Den zu einem solchen Plateau gehörenden Grenzwert nennt man die Grenzstromstärke. Den gesamten Anstieg vom einen flachen Bereich der Strom-Spannungs-Kurve zum nächsten nennt man eine *polarographische Stufe* oder Welle. Ihre Höhe ist proportional der Konzentration des jeweils an der Tropfelektrode umgesetzten Stoffes. Unter dem *Halbstufenpotential* versteht man das zum Wendepunkt in einer Stufe gehörende Potential. In der genauen Definition ist es dasjenige Potential der Tropfelektrode, bei dem die mittlere Stromstärke gleich der halben Grenzstromstärke ist. Das Halbstufenpotential ist charakteristisch für die Art der Ionen oder

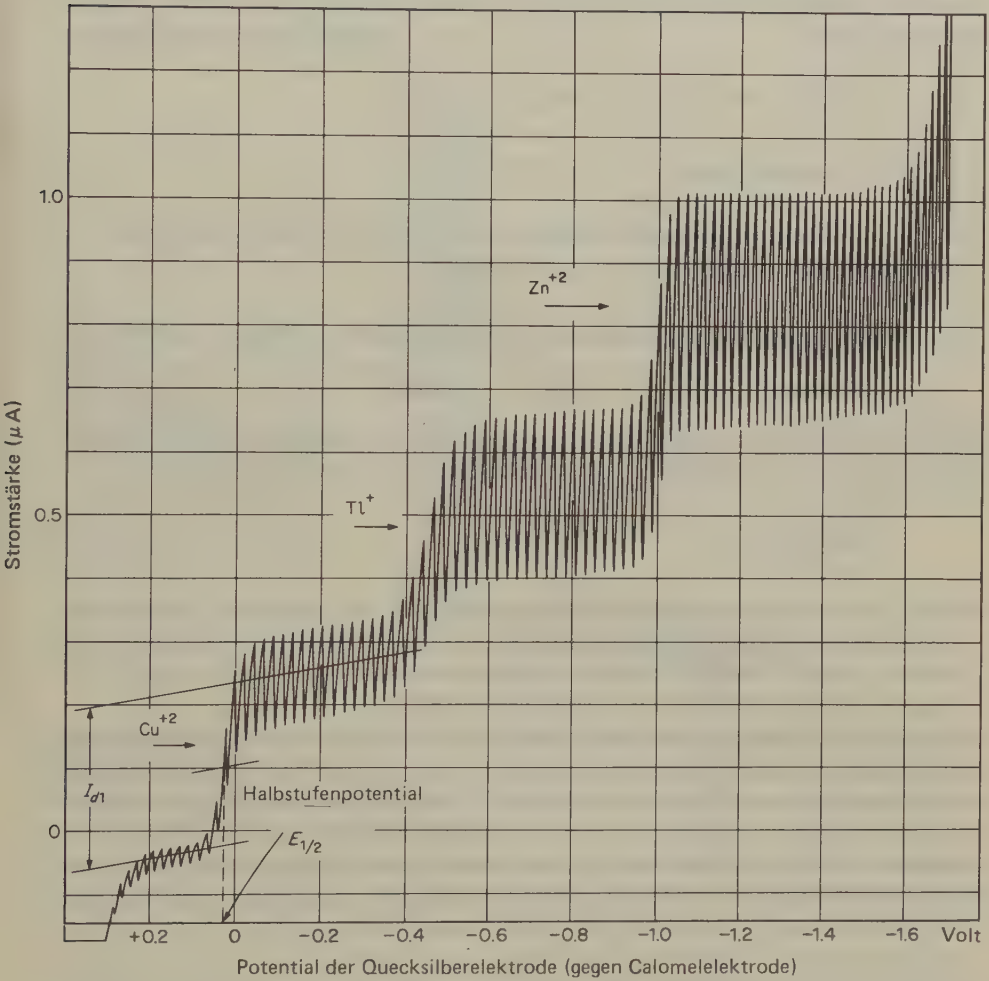


Abb. 12.13 Polarogramm einer wäßrigen Lösung von je $10^{-4} m$ Cu^{2+} , Tl^{+} und Zn^{2+} sowie $0,1 m$ KNO_3 (Grundelektrolyt). Die angegebenen Spannungen beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode als Bezugselektrode (W.B. Schaap, Indiana-University).

Molekeln, deren Reduktion (oder Oxidation) an der Tropfelektrode gerade beginnt.

Bei der Frage nach der theoretischen Berechnung des Diffusionsstroms stoßen wir auf ein sehr schwieriges Problem: die Lösung einer Diffusionsgleichung mit einer ungewöhnlichen Grenzbedingung, die durch die Änderung der Oberfläche des wachsenden Tropfens bestimmt wird. Wenn wir annehmen, daß der wachsende Quecksilbertropfen Kugelgestalt hat, dann gilt für seine Oberfläche zum Zeitpunkt t :

$$\mathcal{A} = 4\pi r^2$$

Nun sind sowohl die Oberfläche als auch der Radius dieser Kugel eine Funktion der Zeit; es ist

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad \text{mit} \quad V = \frac{u}{\varrho} t \quad \text{und} \quad u = \frac{m}{t}$$

r = Tropfenradius

V = Tropfenvolumen

u = Ausströmungsgeschwindigkeit des Quecksilbers an der Kapillare

m und ϱ = Masse und Dichte des Quecksilbers

t = Zeit

Hiermit erhalten wir für die Oberfläche des Quecksilbers zu einem Zeitpunkt t :

$$\mathcal{A} = (36\pi/\varrho^2)^{1/3} u^{2/3} t^{2/3} = 0,85 u^{2/3} t^{2/3} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-2/3}. \quad [12.34]$$

Für die Stromstärke zum Zeitpunkt t gilt nach [12.30], wenn man für die Schichtdicke im nichtstationären Fall nach ILKOVIČ* $\delta = (\frac{3}{7}\pi Dt)^{1/2}$ einsetzt,

$$I = |z| F \mathcal{A} D \frac{c - c_0}{(\frac{3}{7}\pi Dt)} \quad [12.35]$$

Hierin ist \mathcal{A} die Fläche des Quecksilbertropfens zur Zeit t nach dem Beginn seines Anwachsens; D ist der Diffusionskoeffizient der an der Elektrode umzusetzenden Ionenart, c und c_0 sind die Konzentrationen dieser Ionenart im Inneren der Lösung und an der Oberfläche des Quecksilbertropfens.

Diese Ilkovič-Gleichung beschreibt die Faktoren, die die Höhe der polarographischen Stufe, also die Diffusionsstromstärke, bestimmen. Eine andere Gleichung nach Heyrovský und Ilkovič beschreibt die Form der Stufe und ihre Lage relativ zur Spannungsordinate. Wir können diese Gleichung aus der Nernstschen Gleichung für die Elektrodenreaktion und aus dem Diffusionsgesetz ableiten. Für die kathodische Reduktion eines Ions an der Quecksilbertropfelektrode (TE) gilt:

$$E_{\text{TE}} = E_{1/2} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{I}{I_\delta - I} \quad [12.36]$$

* D. ILKOVIČ, *J. Chim. Phys.* 35 (1938) 129.

Hierin ist die I_δ die mittlere kathodische Grenzstromstärke (Diffusionsstrom, vgl. Abb. 12.13); $E_{1/2}$ ist das Halbstufenpotential.

25. Durchtrittsüberspannung

Die Kinetik von Elektrodenreaktionen ist abhängig von der Stromdichte. Bei niederen Stromdichten können verschiedene Phänomene die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion bestimmen. Erst bei hohen Stromdichten wird die Geschwindigkeit der Ionenwanderung unter dem Zug des elektrischen Feldes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Abb. 12.14 Schema des Verlaufs der freien Enthalpie in Abhängigkeit von einer Reaktionskoordinate für die Elektrodenreaktion $Mt^{z+} + ze^- \rightarrow Mt$. Die Kurven zeigen, wie die elektrische Potentialdifferenz $\Delta\phi$ die freie Aktivierungsenergie ΔG_0^\ddagger um einen Betrag $\alpha z F \Delta\phi$ verringert.

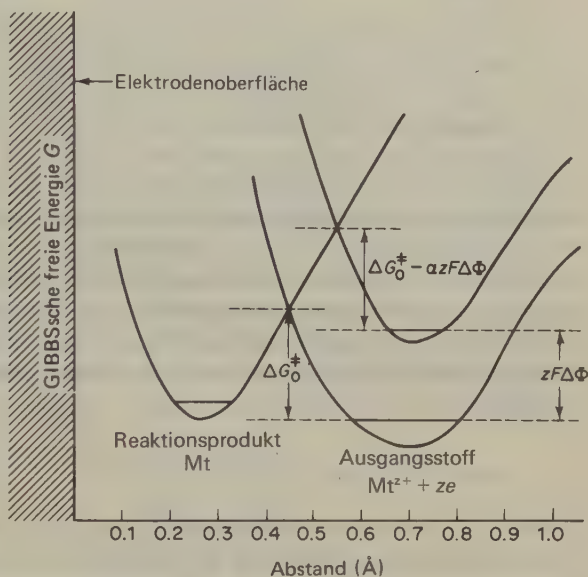


Abb. 12.14 zeigt, wie ein äußeres elektrisches Feld die reagierenden Spezies aktivieren kann; auf der Ordinate ist die freie Enthalpie des Systems abgetragen, die Abszisse bedeutet eine Reaktionskoordinate. Die unterste Kurve zeigt schematisch den Verlauf der freien Enthalpie für eine rein thermische, chemische Reaktion, bei der also eine Wirkung des elektrischen Feldes praktisch ausgeschlossen werden kann. Für eine elektrochemische Reaktion mit ionischen Ausgangsstoffen erleichtert die GALVANI-Potentialdifferenz $\Delta\phi$ an der elektrischen Doppelschicht der Elektrode den Übergang eines Ions durch die Doppelschicht in der einen Richtung, erschwert ihn jedoch in der anderen. Wir kennen nun allerdings den Potentialverlauf in der Doppelschicht nicht genau; wenn sich die reagierenden Spezies also im Maximum der Kurve für die freie Energie befinden (Bildung irgendeines

aktivierten Komplexes), dann wurde nur ein Bruchteil α der freien elektrischen Energie $zF\Delta\Phi$ für diese Aktivierung verwendet.

Den Bruchteil α nennt man den *Durchtrittsfaktor* (nach K. J. VETTER). Im allgemeinen liegt der Zahlenwert für α bei etwa 0,5; seine genaue Berechnung ist eines der ungelösten Probleme der elektrochemischen Kinetik. Tab. 12.7 zeigt einige experimentell bestimmte Werte für α .

Elektrodenmetall	Reaktion	α
Platin	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,58
Platin	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	0,75
Quecksilber	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0,42
Quecksilber	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,50
Nickel	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,58
Silber	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,55

Tab. 12.7 Experimentell bestimmte Werte des Durchtrittsfaktors α
(nach J. O' M. BOCKRIS und A. K. N. REDDY, *Modern Electrochemistry*,
Plenum Press, New York 1970).

Im Gleichgewicht müssen die Ionenströme zur Elektrode und von der Elektrode weg für jede Ionenart gleich sein. Wenn wir z. B. eine Kupferelektrode betrachten, die im Gleichgewicht mit einer Kupfersulfatlösung steht, dann ist der kathodische Strom von Cu^{2+} -Ionen, die sich durch die Doppelschicht hindurch zur Elektrode bewegen, um dort reduziert zu werden, so groß wie der anodische Strom, der von der Oxidation des Kupfers zu Cu^{2+} -Ionen herrührt und bei dem sich die Kupferionen von der Elektrode lösen und durch die Doppelschicht hindurch in die Lösung gelangen:

$$I_{\text{kathodisch}} = I_{\text{anodisch}} = I_0$$

Hierin ist I_0 die Austauschstromstärke. Nun gibt es im Gleichgewicht zwar keinen Nettostrom von der Elektrode weg oder auf die Elektrode zu; wenn jedoch die Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ von ihrem Gleichgewichtswert abweicht, haben wir entweder einen anodischen oder kathodischen (Überschuß-)Strom, der ein Maß für die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion ist. Dieser Strom stellt die Differenz zwischen dem kathodischen und dem anodischen Strom dar:

$$I = I_{\text{kathodisch}} - I_{\text{anodisch}}$$

Die Ursache für diesen Nettostrom ist eine zusätzliche elektrische Potentialdifferenz (mit positivem oder negativem Vorzeichen), die sich dem Gleichgewichtswert $\Delta\Phi$ addiert; diese zusätzliche Potentialdifferenz nennt man die *Durchtrittsüberspannung* η_D ; es ist

$$\eta_D = \Delta\Phi - \Delta\Phi_{\text{rev}}$$

Abb. 12.14 zeigt, wie eine Abweichung vom Gleichgewichtspotential den Strom in der einen Richtung erhöht und in der anderen erniedrigt. Konventionsgemäß betrachten wir einen Strom, der zu einer Reduktion führt, als positiv, einen oxidierenden Strom jedoch als negativ. Der Übertragungskoeffizient α entspricht daher dem kathodischen (Reduktions-)Vorgang, $1 - \alpha$ dem anodischen (Oxidations-)Vorgang.

Nach den allgemeinen Gleichungen der Theorie des Übergangszustandes für Geschwindigkeitsvorgänge können wir die Stromdichten i für den anodischen und kathodischen Vorgang als die Geschwindigkeit der Ionenübertragung über die Barriere der freien Energie direkt über der Elektrodenoberfläche formulieren:

$$\text{anodischer Strom: } i^- = zFk^- c_{\text{red}}^0 \exp \left(\frac{-\Delta G_a^\ddagger - (1 - \alpha)zF\Delta\Phi}{RT} \right)$$

$$\text{kathodischer Strom: } i^+ = zFk^+ c_{\text{ox}}^0 \exp \left(\frac{-\Delta G_k^\ddagger + \alpha zF\Delta\Phi}{RT} \right)$$

In diesen Ausdrücken bedeuten k^- und k^+ die präexponentiellen Anteile der Geschwindigkeitskonstanten für die Elektronenübertragung auf die Elektrode und weg von der Elektrode; c_{red}^0 und c_{ox}^0 bedeuten die Oberflächenkonzentrationen der reduzierten Ausgangsstoffe und der oxidierten Reaktionsprodukte der elektrochemischen Reaktion: $\text{ox} + ze^- \rightarrow \text{red}$. Die Größen ΔG_a^\ddagger und ΔG_k^\ddagger bedeuten die (thermische) freie Aktivierungsenthalpie für die anodische und die kathodische Elektrodenreaktion. Unter Bedingungen, bei denen die Diffusionsüberspannung vernachlässigt werden kann, können die Ionenkonzentrationen unmittelbar an der Elektrode als konstant angesehen werden, und zwar innerhalb gewisser Grenzen auch unabhängig von der Stromdichte i und von der Zeit t (bei kleinen Umsätzen).

Im Gleichgewicht gilt also für die Austauschstromdichte:

$$\begin{aligned} i_0 &= zFk^- c_{\text{red}}^0 \exp - \left[\frac{\Delta G_a^\ddagger + (1 - \alpha)zF\Delta\Phi_{\text{rev}}}{RT} \right] \\ &= zFk^+ c_{\text{ox}}^0 \exp - \left[\frac{\Delta G_k^\ddagger - \alpha zF\Delta\Phi_{\text{rev}}}{RT} \right] \end{aligned}$$

Wenn wir die Durchtrittsüberspannung $\eta_D = \Delta\Phi - \Delta\Phi_{\text{rev}}$ einführen, gilt für die Stromdichte:

$$i = i^+ - i^- = i_0 \left[\exp \frac{\alpha zF\eta_D}{RT} - \exp \frac{(1 - \alpha)zF\eta_D}{RT} \right] \quad [12.37]$$

Diese wichtige Beziehung, die BUTLER-VOLMER-Gleichung, zeigt die Abhängigkeit der Stromdichte von der Durchtrittsüberspannung. Abb. 12.15 zeigt die Form dieser Funktion für verschiedene Werte des Durchtrittsfaktors α .

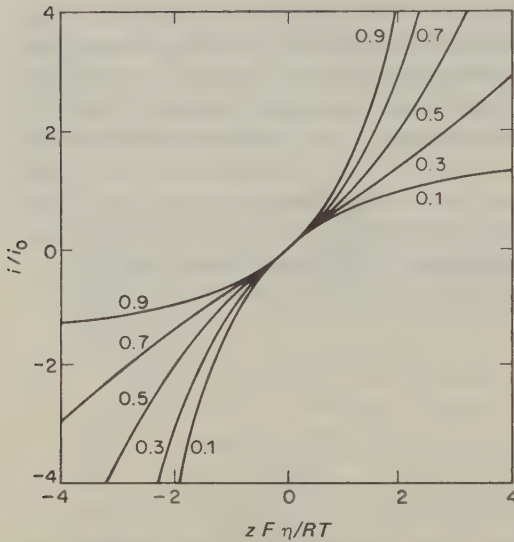


Abb. 12.15 Graphische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung; Abhängigkeit der Stromdichte von der Überspannung für verschiedene Werte des Durchtrittsfaktors α [nach H. Gerischer und W. Vielstich, *Z. physik. Chemie NF* 3 (1955) 16].

Die Steigung der Kurve bei $\eta_D = 0$ liefert uns die Austauschstromstärke:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta_D} \right)_{\eta_D \rightarrow 0} = \frac{zF}{RT} i_0 \quad [12.38]$$

In diesem Punkt hängt i_0 nicht von α ab.

Wenn die Überspannung große positive oder negative Werte hat ($|\eta_D| \gg RT/zF$), dann wird einer der Teilströme soviel größer als der andere, daß dieser vernachlässigt werden kann. Für diesen Fall gilt:

$$\ln i^- = \ln i_0 - \frac{(1 - \alpha)zF}{RT} \eta_D \quad [12.39]$$

oder

$$\ln i^+ = \ln i_0 + \frac{\alpha zF}{RT} \eta_D \quad [12.40]$$

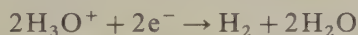
Eine solche logarithmische Abhängigkeit der Stromdichte i von η_D wurde 1905 empirisch von TAFEL gefunden; [12.39] und [12.40] werden daher auch als TAFEL-Gleichungen bezeichnet. Wenn man $\log i$ gegen η_D abträgt, kann man aus der Steigung dieser Geraden den Durchtrittsfaktor α bestimmen. Eine solche lineare Abhängigkeit beweist allerdings noch nicht, daß η_D eine Durchtrittsüberspannung ist; eine ähnliche Abhängigkeit kann man nämlich auch mit einer Diffusionsüberspannung finden.

Es sei noch erwähnt, daß Überspannungen durch langsame Reaktionen in der Lösung unmittelbar über der Elektrode (Reaktionsüberspannung η_R) oder durch die Abscheidung eines festen Reaktionsproduktes an der Elektrode (Kristallisationsüberspannung η_K) hervorgerufen werden können. In vielen Fällen tritt eine Diffusionsüberspannung (Konzentrationspolarisation) zusammen mit einer Aktivie-

rungsüberspannung auf, und es gibt schon Methoden, um diese beiden Komponenten zu trennen. Wir können also die chemische Kinetik einer Vielzahl von homogenen oder heterogenen Reaktionen schon durch die Messung der Elektrodenvorgänge studieren. Es ist leicht vorauszusehen, daß die praktische Bedeutung dieser Art von kinetischen Untersuchungen noch beträchtlich zunehmen wird, vor allem wegen der Entwicklung von Brennstoffzellen (12-27), Akkumulatoren für Straßenfahrzeuge und neuer elektrochemischer Synthesen*. Letztere haben den beträchtlichen Vorzug einer großen Selektivität, bei entsprechender Wahl des Elektrodenmaterials und genauer Einhaltung bestimmter Potentiale.

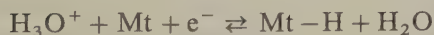
26. Kinetik der Entladung von Wasserstoffionen

Wir betrachten ein besonders interessantes Beispiel für die Kinetik einer Elektrodenreaktion etwas eingehender, nämlich die Entladung von Wasserstoffionen und die hierbei beobachtete Überspannung. Seit den grundlegenden Arbeiten von TAFEL wurde viel Mühe darauf verwendet, die Entladung von H_3O^+ -Ionen an Metallelektroden zu studieren. Noch wurde aber kein umfassendes theoretisches Modell geschaffen, das die bei verschiedenen Metallen beobachteten Phänomene erklären könnte. Abb. 12.16 zeigt die Abhängigkeit der experimentell gemessenen Überspannung von der Stromdichte für einige Metalle. Die Gesamtreaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



Nach den zuvor entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus dieser Reaktion können wir folgende Einzelschritte annehmen:

- (1) Transport der H_3O^+ -Ionen zur Phasengrenze.
- (2) Entladung der H_3O^+ -Ionen durch einen der folgenden Mechanismen:
 - a) Bildung chemisorbierter H-Atome an Stellen der Elektrodenoberfläche, die noch nicht völlig bedeckt sind (VOLMER-Reaktion):



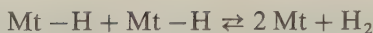
Hierbei ist Mt das Elektrodenmetall.

- b) Reaktion mit H-Atomen, die schon an der Elektrodenoberfläche chemisorbiert sind (HEYROVSKY-Reaktion):



- (3) Vereinigung zweier chemisorbierter H-Atome unter Bildung von H_2 (TAFEL-Reaktion):

* S. z. B. F. BECK, *Elektroorganische Synthesen*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.



(4) Desorption von H_2 von der Oberfläche in die Lösung.

(5) Wegtransport der H_2 -Molekeln von der Elektrode,

a) durch Diffusion,

b) durch die Entwicklung von Gasbläschen.

Welcher dieser Schritte geschwindigkeitsbestimmend ist, hängt von der Art des Metalls und zu einem beträchtlichen Maße auch von der Natur der Metalloberfläche ab. Letzteres hat seine Ursache im Auftreten aktiver Zentren mit hoher katalytischer Aktivität für einen bestimmten Reaktionsschritt; die Oberflächenkonzentration solcher Zentren hängt aber vom Zustand der Oberfläche ab.

Mit platinieren Platinelektroden in saurer Lösung läßt sich bei extrem hohen Stromdichten (etwa 10^6 A m^{-2} bei einer Säurekonzentration von etwa 1 mol dm^{-3}) eine diffusionskontrollierte Entladung der H_3O^+ -Ionen nachweisen. Diese Beobachtung ist nicht nur vom Phänomen her interessant, sie beweist auch, daß die an der Kathode entladene Spezies H_3O^+ und nicht H_2O ist (etwa nach $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$). Der Einfluß des anderen Transportvorgangs (Schritt 5) läßt sich bei starker anodischer Polarisation von Metallelektroden be-

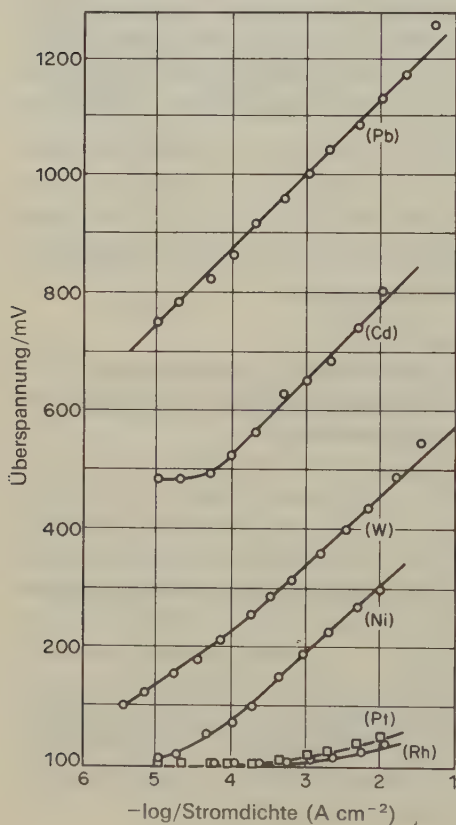
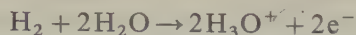


Abb. 12.16 Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung von der Stromdichte (nach J. O'M. Bockris, loc. cit.). Bei hohen Stromdichten weichen die experimentell bestimmten Kurven oft beträchtlich von der Tafel-Funktion [12.40] ab.

obachten, die die Aufspaltung von H_2 in 2H katalysieren. An diesen Metallen ist die folgende Reaktion diffusionskontrolliert:



Die Entladung von H_3O^+ -Ionen liefert ein gutes Beispiel für die bei der Aufklärung des Mechanismus einer Elektrodenreaktion auftretenden Probleme.

27. Brennstoffzellen*

Unter einer *Brennstoffzelle* oder einem *Brennstoffelement* verstehen wir eine galvanische Zelle, in der ein »Brennstoff« (Kohle, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, NH_3 , N_2H_4) oxidiert wird; hierbei wird die freie Enthalpie des Vorgangs in chemische Energie umgewandelt. Brennstoff und Oxidationsmittel werden getrennt und kontinuierlich zugeführt; die Elektroden sollen lediglich den elektrochemischen Vorgang katalysieren. Anschließend müssen die Reaktionsprodukte kontinuierlich abgeführt werden. Technisch am schwierigsten ist die elektrochemische Oxidation der billigen fossilen Brennstoffe. Am besten gelöst wurde bisher das Problem der Knallgaszelle; sie findet schon Anwendung in der Weltraumfahrt und für einige terrestrische Aufgaben.

Die theoretische *EMK* einer Knallgaszelle mit *gemeinsamem* Elektrolyten beträgt, unabhängig vom Elektrolyten, 1,229 V. Wegen der Irreversibilität der O_2 -Elektrode (Bildung von Pt-Oxiden) liegt der tatsächliche Wert wenig über 1 V. In der Praxis werden Anoden- und Kathodenraum getrennt (Verhinderung irreversibler chemischer Prozesse); außerdem mußten billigere Elektrodenmaterialien gefunden werden, die die Oxidation des Wasserstoffs und die Reduktion des Sauerstoffs annähernd so gut katalysieren wie reine Edelmetallelektroden.

Als H_2 -Elektroden eignen sich edelmetallaktivierte Kohlelektroden oder solche mit feinstverteiltem Nickel. Als O_2 -Elektroden finden hydrophobisierte C-Elektroden Verwendung, die mit Ag oder einem Co-Al-Spinell aktiviert sind (KORDESCH), sowie Ag-aktivierte Ni-Elektroden oder Ag/Ag₂O-Elektroden. Besondere Bedeutung in der Entwicklung technisch brauchbarer Knallgaszellen gewannen die Doppelschicht-Sinterelektrode aus Carbonylnickel (BACON) und die noch aktivere Doppelskelett-Katalysator-Elektrode aus Raney-Nickel (oder Raney-Silber), eingebettet in Carbonylnickel (JUSTI, WINSEL).

Zellen mit hochaktiven Elektroden arbeiten schon bei niederen Gasdrücken (etwas über 1 bar) und Temperaturen ($50 \cdots 60^\circ\text{C}$) und mit KOH (z. B. 25%ig) als Elektrolyt. BACON-Elektroden benötigen eine Temperatur von $200 \cdots 300^\circ\text{C}$ und hochprozentige Kalilauge (bis 70%). Die Zellenspannung liegt bei $0,9 \cdots 1,0\text{ V}$,

* E. W. JUSTI, A. W. WINSEL, *Kalte Verbrennung / Fuel Cells*, Franz Steiner, Wiesbaden 1962. W. VIELSTICH, *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie, Weinheim 1965. F. v. STURM, *Elektrochemische Stromerzeugung*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

die Stromdichte bei $10^3 \cdots 3 \cdot 10^3 \text{ A m}^{-2}$, die Lebensdauer bei einigen tausend Stunden.

Hochinteressant war die Entwicklung von Knallgaszellen für die Raumschiffahrt mit aktiviertem Pt als Elektrodenmaterial und feuchten Ionenaustauschermembranen (z. B. Polystyrolsulfonsäure) als Elektrolyt. Das Wasser entstand an der O_2 -Elektrode und wurde durch ein Dochtsystem abgezogen. Eine typische Zelle dieser Art hatte eine *EMK* von 0,98 V, eine Klemmenspannung (unter Arbeit) von etwa 0,8 V, eine Leistung von 2 kW (bei Hintereinanderschaltung auf 25 V) und enthielt etwa 2 kg Pt (General Electric).

13. Kapitel

Teilchen und Wellen

Wenn also Engel nicht aus Materie und Form bestehen, dann ist es auch unmöglich, zwei Engel derselben Art zu haben... Die Bewegung eines Engels kann stetig oder unstetig sein, ganz nach Wunsch... So kann ein Engel auch in einem bestimmten Augenblick an einem Platz sein und im nächsten Augenblick schon an einem anderen, ohne daß er zu irgendeiner dazwischen liegenden Zeit existiert hätte.

THOMAS VON AQUIN, *Summa Theologiae* (1225–1274)

*Wieviel Engel sitzen können
auf der Spitze einer Nadel –
wolle dem dein Denken gönnen,
Leser sonder Furcht und Tadel!
»Alle!« wirds dein Hirn durchblitzen.
»Denn die Engel sind doch Geister!
Und ein ob auch noch so feister
Geist bedarf schier nichts zum Sitzen.«
Ich hingegen stell den Satz auf:
Keiner! – Denn die nie Erspähten
können einzig nehmen Platz auf
geistlichen Lokalitäten.*

CHRISTIAN MORGENSTERN (1871–1914)

Auf LEUKIPP und DEMOKRIT einerseits und SOKRATES und PLATON andererseits lassen sich zwei entgegengesetzte naturphilosophische Konzepte zurückführen, deren dialektische Auseinandersetzung höchst fruchtbar war.*

Das eine Konzept ist der *Atomismus* mit seiner alten Tradition. Die Atomlehre versuchte, die Materie und ihre Wechselwirkungen aus der Annahme von Elementarteilchen zu verstehen. Diesen Teilchen hat man nur einige wenige grundlegende Eigenschaften zugeordnet, so vor allem Masse, Ladung, Spin, Geschwindigkeit und Orientierung im Raum. Das andere Konzept mag auf die *Ideenlehre* zurückgeführt werden und lieferte schließlich die wohlfundierten *Kontinuums- oder Feldtheorien*. Die Feldtheorien fanden ihren Ausdruck in partiellen Differentialgleichungen, die das Verhalten von Funktionen beschrieben, die kontinuierlich in Raum und Zeit und frei von irgendwelchen besonderen Eigen-

* Das an dieser Stelle in den vorhergegangenen Auflagen zitierte Wort von KARL MARX (*Kampf ist der Motor des Fortschritts*), mußte eliminiert werden, da es sich als Plagiat erwies. HERAKLIT schrieb etwa 500 v. Chr.: *Von den entgegengesetzten Kräften würden diejenigen, die zur Entstehung der Dinge führen, Kampf und Streit genannt.*

schaften sind. Beispiele für diese Funktionen waren die Feldstärken elektrischer, magnetischer und Gravitationsfelder.

Wegen der Unverträglichkeit ihrer logischen Voraussetzungen war ein Konflikt zwischen der Teilchentheorie und der Feldtheorie unvermeidbar. Das mathematische Konzept eines kontinuierlichen Raumes ist unverträglich mit dem Konzept eines Elementarteilchens; was hinderte uns denn, ein Teilchen in zwei Hälften zu teilen, diese wiederum zu teilen und damit ad infinitum fortzufahren? Dieses Dilemma konnte durch das Postulat gelöst werden, daß der Raum selbst nicht unendlich teilbar ist, sondern daß vielmehr ein kleinster Abstand, also eine Elementarlänge existiere, und daß auch die Zeit aus kleinsten Elementarzeiten, also Zeitquanten bestehe. Ein Beweis dieses Postulats durch hochauflösende Verfahren wäre ein Triumph der Teilchentheorie. Andererseits würde es einen Sieg für die Feldtheorie bedeuten, wenn sie zeigen könnte, daß Elementarteilchen einfach irgendwelche Knoten, Löcher oder sonstige Unstetigkeitsstellen in ansonsten kontinuierlichen Feldern seien.

Unsere gegenwärtige Situation ist dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe einer kraftvollen mathematischen Methode, nämlich der *Quantenmechanik*, die Konzepte der Teilchen- und der Feldtheorie soweit verträglich gemacht wurden, daß eine halbwegs befriedigende Synthese möglich war. Mit dieser Methode läßt sich eine begrenzte Zahl von Problemen lösen; viele andere physikalische Phänomene, insbesondere solche der Relativitäts- und Gravitationstheorie, stehen jedoch recht trostlos außerhalb der Reichweite dieser Synthese und bezeugen damit die Unvollkommenheit der Quantenmechanik als einer physikalischen Theorie. Was immer jedoch die Fehler der Quantenmechanik als einer allgemeinen Theorie des Universums sein mögen, ihr Erfolg bei der Analyse atomarer und molekularer Phänomene war höchst eindrucksvoll. Im Prinzip* läßt sich die ganze Chemie aus der Quantenmechanik und einigen zusätzlichen Kenntnissen über empirische Eigenschaften von Elektronen, Protonen und Neutronen ableiten. In der Praxis sind solche Ableitungen auf ganz einfache Systeme beschränkt; schon das chemische Verhalten von Atomen wie Sauerstoff oder Molekeln wie Wasser bereitet die größten theoretischen Schwierigkeiten.

Der Erfolg der Quantenmechanik bei der Lösung einiger der Rechenprobleme bei der Dualität zwischen Welle und Korpuskel hat eine philosophische Methode ins Leben gerufen, die man *Komplementarität* nennt. Diese Philosophie postuliert, daß eine solche Synthese logisch nicht zu vereinbarender Gegensätze eine notwendige und dauernde Spannung in unserer Welt hervorruft. So scheint die Dualität von Gerechtigkeit und Gnade die Welle-Partikel-Dualität des Elektrons zu reflektieren. Im Lichte unserer kurzen Geschichte als denkende Lebewesen ist es allerdings recht unwahrscheinlich, daß eine dauerhafte Lösung auch nur der Dialektik von Feld und Teilchen schon gefunden wäre.

* Das Sprachgefühl kennt diese höfliche Verneinung: »Im Prinzip – ja«.

1. Einfache harmonische Bewegung

Bevor wir uns mit der Entwicklung der Quantentheorie befassen, wollen wir uns kurz einige elementare Aspekte von Schwingungen und Wellen ins Gedächtnis zurückrufen.

Die Schwingung eines einfachen harmonischen Oszillators (4-19) ist ein Beispiel für eine periodische Bewegung. Das einfachste Modell eines solchen Systems (Abb. 13.1a) ist eine Masse m , die mit einer Spiralfeder der Kraftkonstante f an einer festen Wand aufgehängt ist. Die Spiralfeder sei masselos und völlig elastisch.

Für die ungedämpfte harmonische Schwingung, die diese Anordnung auszuführen vermag, hat die Bewegungsgleichung ($F = ma$) die folgende Form:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -fx \quad [13.1]$$

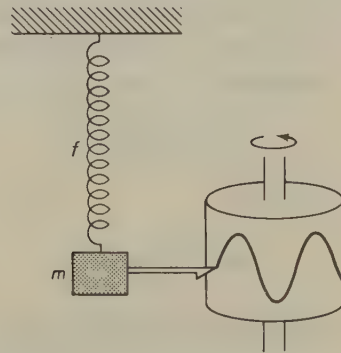


Abb. 13.1a Modell eines einfachen harmonischen Oszillators. Die Auslenkung einer Masse m , die über eine masse- und reibungslose Feder mit der Kraftkonstante f an einer festen Wand aufgehängt ist, läßt sich als Sinusfunktion auf einer Trommel schreiben, die sich mit konstanter Winkelgeschwindigkeit dreht.

Hierin ist x die Auslenkung der Masse m aus ihrer Ruhelage. Dies ist eine einfache lineare Differentialgleichung. Sie läßt sich lösen, indem man zunächst die Substi-

tution $v = \frac{dx}{dt}$ durchführt. Dann ist $\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dx} \frac{dx}{dt} = v \cdot \frac{dv}{dx}$ und:

$$v \frac{dv}{dx} + \frac{f}{m} x = 0$$

Die Integration liefert dann

$$v^2 + \frac{f}{m} x^2 = C$$

Die Integrationskonstante C kann aus der Grenzbedingung bestimmt werden, daß die kinetische Energie des Oszillators gleich null ist ($v = 0$), wenn er seine

maximale Elongation erreicht hat ($x = A$). Es ist dann

$$C = \frac{f}{m} A^2$$

und

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{f}{m} (A^2 - x^2)$$

$$\frac{dx}{dt} = \left[\frac{f}{m} (A^2 - x^2) \right]^{1/2}$$

$$\frac{dx}{(A^2 - x^2)^{1/2}} = (f/m)^{1/2} dt$$

$$\sin^{-1} \frac{x}{A} = (f/m)^{1/2} t + C'$$

Wenn wir als Ausgangsbedingung die Gleichgewichtslage wählen ($x = 0$ zur Zeit $t = 0$), dann ist die Integrationskonstante $C' = 0$.

Die Lösung der Bewegungsgleichung des einfachen harmonischen Oszillators lautet also:

$$x = A \sin (f/m)^{1/2} t \quad [13.2]$$

Wenn wir

$$(f/m)^{1/2} = 2\pi\nu \quad [13.3]$$

setzen, dann wird aus [13.2]:

$$x = A \sin 2\pi\nu t \quad [13.4]$$

Diese einfache harmonische Schwingung kann graphisch durch eine Sinusfunktion wiedergegeben werden (Abb. 13.1 b). Die Konstante ν stellt die *Frequenz* des Schwingungsvorgangs dar, also die Zahl der Schwingungen in der Zeiteinheit. Der Reziprokwert der Frequenz, $\tau = 1/\nu$, ist die *Schwingungsperiode*, also die für eine einzelne Schwingung benötigte Zeit.

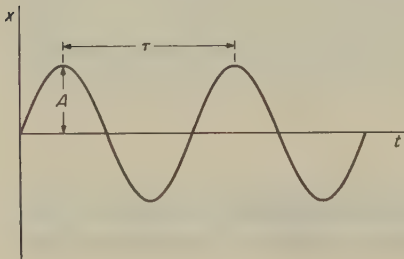


Abb. 13.1 b Graphische Darstellung einer einfachen harmonischen Schwingung (Elongation x als Funktion der Zeit t ; $A = x_{\max}$, $\tau =$ Schwingungsperiode).

Zu jedem Zeitpunkt $t = n(\delta/2)$, wobei n eine ganze Zahl ist, bewegt sich die Masse durch ihre Gleichgewichtslage ($x = 0$). Es ist zu beachten, daß die Frequenz des Oszillators für einen konstanten Wert von f umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Masse ist:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad [13.5]$$

Die maximale Auslenkung A der Masse nennt man die *Schwingungsamplitude*. In der Position $x = A$ kehrt der Oszillator seine Bewegungsrichtung um. An diesem Punkt ist die kinetische Energie des Oszillators daher null, und die Gesamtenergie steckt in der potentiellen Energie E_p . In der Position $x = 0$ ist die gesamte Energie des Oszillators die kinetische Energie E_k . Da die Gesamtenergie $E = E_p + E_k$ stets konstant ist, muß sie gleich der potentiellen Energie bei $x = A$ sein. In einem früheren Kapitel (S. 169) haben wir gezeigt, daß die potentielle Energie eines harmonischen Oszillators gleich $\frac{1}{2} f x^2$ ist; für die Gesamtenergie gilt dann

$$E = \frac{1}{2} f A^2 \quad [13.6]$$

Die Gesamtenergie ist also proportional dem Quadrat der Amplitude. Diese Beziehung gilt für alle periodischen Bewegungen.

2. Die Wellenbewegung

Der in Abb. 13.1 gezeigte Bewegungsvorgang ist eine Schwingungs-, nicht aber eine Wellenbewegung; es findet keine Energieübertragung entlang der Spiralfeder statt.

Ein einfaches Beispiel für eine Wellenbewegung in einer Dimension liefert die seitliche Auslenkung, die sich entlang einer Saite bewegt (Abb. 13.2a). Für die transversale Auslenkung der Saite im Punkt x zur Zeit t gilt die Funktion $u = f(x, t)$.

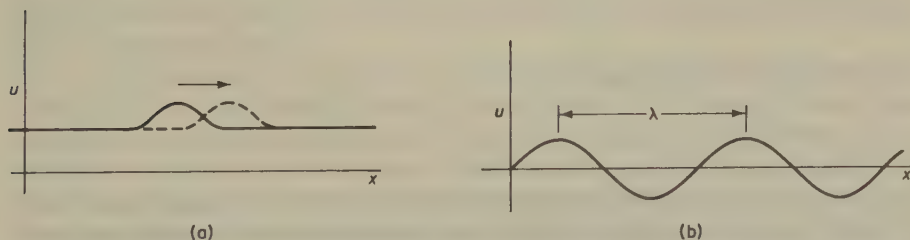


Abb. 13.2 (a) Schema eines Wellenvorgangs, der aus einem einzelnen Puls besteht, der sich in die x -Richtung bewegt. Die durchgehende Linie zeigt den Puls zu einer Zeit t , die gestrichelte Linie denselben Puls bei einer späteren Zeit $t + \Delta t$. (b) Profil einer Sinuswelle der Wellenlänge λ .

Wir betrachten nun eine ganz bestimmte Auslenkung, z.B. die maximale Auslenkung $u = A$. Wenn dieser Zustand mit einer Geschwindigkeit v in der (positiven) x -Richtung wandert, dann gilt für irgendeine Zeit t :

$$u = f(x, t) = f(x - vt) \quad [13.7]$$

Dies ist die mathematische Definition einer *Welle*.

Wir nehmen nun an, daß die Welle zur Zeit $t = 0$ die besondere Form

$$u = A \sin 2\pi \tilde{v} x \quad (\text{mit } \tilde{v} = \lambda^{-1}) \quad [13.8]$$

hat (Abb. 13.2b). Einen solchen momentanen »Schnappschuß« der Wellenform nennen wir das *Wellenprofil*. Wenn wir eine Sinuswelle um einen Betrag λ auf der x -Achse verschieben, dann überlagert sie sich genau ihrem ursprünglichen Profil. Diese Größe λ nennen wir die *Wellenlänge*. Sie ist ein Maß für die Periodizität der Welle im Raum. Das Profil einer Sinuswelle hat die Form

$$u = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad [13.9]$$

Die Größe $\tilde{v} = 1/\lambda$ nennen wir die *Wellenzahl*; sie gibt uns die Anzahl der Wellenzüge (2π) je Längeneinheit. Mit [13.7] und [13.9] erhalten wir eine weitere Beziehung für das Wellenprofil:

$$u = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \quad [13.10]$$

Die Geschwindigkeit v nennen wir die *Phasengeschwindigkeit* der Welle; sie stellt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer bestimmten Wellenphase dar. Wir sehen nun gleich, daß $\lambda/v = \tau$ ist, also gleich der Periode der Welle. Dies ist die Zeit, die zwischen dem Durchlaufen zweier benachbarter Wellenmaxima an irgendeinem Punkt x verstreicht. Für die Frequenz gilt daher:

$$v = \frac{1}{\tau} = \frac{v}{\lambda}$$

Damit erhält [13.10] die folgende Form:

$$u = A \sin 2\pi (\tilde{v}x - vt) \quad [13.11]$$

Die durch [13.11] beschriebene Wellenbewegung nennen wir eine *ebene Welle*; bei dieser ist die Auslenkung in jeder Ebene senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Welle konstant. Das Wellenprofil u ist also nur eine Funktion einer Raumkoordinate x .

Wenn wir die Größe u in [13.11] zweimal nach t und zweimal nach x ableiten, wird

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad [13.12]$$

Dies ist die allgemeine, partielle Differentialgleichung für eine Wellenbewegung in einer Dimension.

Durch eine direkte Substitution läßt sich zeigen, daß [13.12] durch irgendeine Funktion der Form [13.7] erfüllt wird. Sie wird jedoch auch durch eine Funktion der Form

$$u = g(x + vt) \quad [13.13]$$

erfüllt. In gleicher Weise, wie [13.7] eine Welle repräsentiert, die in der positiven x -Richtung wandert, stellt [13.13] eine Welle dar, die in der negativen x -Richtung wandert. Die allgemeine Lösung von [13.12] lautet daher:

$$u = f(x - vt) + g(x + vt) \quad [13.14]$$

Hierin sind f und g willkürliche Funktionen.

Diese allgemeine Lösung einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung enthält stets zwei willkürliche Funktionen, genauso wie die allgemeine Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung stets zwei willkürliche Konstanten enthält.

3. Stehende Wellen

Bisher hatten wir stillschweigend angenommen, daß unsere schwingende Saite unendlich lang ist; in diesem Falle können die Wellen nach beiden Seiten beliebig weit wandern. Welcher Art wäre nun die Wellenbewegung, wenn die Saite eine begrenzte Länge l hätte?

Offenbar liefert weder [13.7] noch [13.13] eine befriedigende Lösung; von dem hier betrachteten Wellenvorgang wird ja verlangt, daß er bei $x = 0$ und $x = l$ abrupt endet. Dies bedeutet gleichzeitig, daß die Auslenkungen an diesen beiden Punkten gleich null sind. Auf welche Weise können wir nun diese Grenzbedingungen mathematisch erfüllen?

In der mathematischen Physik haben wir oft die Situation, daß wir zunächst eine Lösung für eine Differentialgleichung finden müssen, um hernach diese Lösung so anzupassen, daß sie ganz bestimmte *Randbedingungen* erfüllt. In vielen Fällen enthält die Lösung einige Parameter, deren Werte so gewählt werden können, daß die Randbedingungen erfüllt sind. Solcherart ausgewählte Werte nennt man die *Eigenwerte* oder *charakteristischen Werte* für das jeweilige Problem. Die zu den jeweiligen Eigenwerten gehörenden Lösungen nennt man die *Eigenfunktionen* oder *charakteristischen Funktionen*.

Statt die Lösung in willkürlichen Funktionen zu geben, können wir die Wellen-

gleichung [13.12] auch auf eine Weise lösen, die bei der Betrachtung quantenmechanischer Probleme besonders nützlich ist. Da [13.12] eine lineare Differentialgleichung mit konstantem Koeffizienten ist, können wir die Variablen so trennen, daß die Lösung in der folgenden Form geschrieben werden kann:

$$u(x, t) = X(x) T(t) \quad [13.15]$$

So formuliert ist die Auslenkung u das Produkt einer Funktion von x und einer Funktion von t . Hieraus erhalten wir:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = T(t) \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = X(x) \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$$

Unter Verwendung von [13.12] erhalten wir dann:

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2 T} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$$

Der Zahlenwert der linken Seite dieser Gleichung hängt nur von x ab, der der rechten Seite nur von t . Die beiden Seiten dieser Beziehung sollen nun stets gleich groß sein; dies ist aber nur möglich, wenn sie in bezug auf dieselbe Konstante gleich sind. Diese Konstante bezeichnen wir mit $-\omega^2/v^2$. Die Größe der *Separationskonstanten* ω wurde bis jetzt noch nicht bestimmt.

Es ist also:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = \frac{1}{v^2 T} \frac{d^2 T}{dt^2} = -\frac{\omega^2}{v^2} \quad [13.16]$$

Die Gleichungen [13.16] sind zwei gewöhnlichen (nicht partiellen!) Differentialgleichungen äquivalent. Wir haben also durch die Substitution [13.15] tatsächlich die »Variablen separiert«; wir erhalten damit:

$$\frac{d^2 T}{dt^2} = -\omega^2 T \quad \text{und} \quad \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{\omega^2}{v^2} X \quad [13.17]$$

Lösungen von [13.17] sind (vgl. 13-1):

$$T = e^{\pm i\omega t} \quad \text{und} \quad X = e^{\pm i\omega x/v} \quad [13.18]$$

(Der Leser möge sich die Mühe machen, die Richtigkeit dieser Lösungen durch Einsetzen in [13.17] zu zeigen.) Eine Lösung für [13.12] ist also:

$$u = T(t) \cdot X(x) = e^{\pm i\omega t} \cdot e^{\pm i\omega x/v} \quad [13.19]$$

Wir können jede der vier möglichen Kombinationen von Vorzeichen benutzen und diese Gleichung zudem mit irgendeiner willkürlichen komplexen Konstante $A \cdot e^{i\delta}$ multiplizieren, um eine Lösung für eine frei ausgewählte Amplitude und Phase zu erhalten. Hierbei müssen wir natürlich daran denken, daß [13.19] eine Wellenbewegung darstellt, für die

$$v = \frac{\omega}{2\pi} \lambda$$

oder

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda} v = 2\pi\nu$$

ist (ω = Winkelgeschwindigkeit). Wenn wir die Lösungen in der Form realer Sinus- oder Cosinusfunktionen haben wollen, schreiben wir [13.19] in der Form

$$u = \frac{\sin}{\cos} \omega \left(t \pm \frac{x}{v} \right) \quad \text{oder} \quad \frac{\sin}{\cos} \omega t \frac{\sin}{\cos} \frac{\omega x}{v} \quad [13.20]$$

Wir können diese Lösungen so anpassen, daß die folgenden Randbedingungen erfüllt sind:

$$u = 0 \quad \text{bei} \quad x = 0 \quad \text{und} \quad x = l \quad \text{für alle} \quad t \geq 0$$

Wenn u bei $x = 0$ verschwinden soll, dann muß die \cos -Funktion von x eliminiert werden. Hierbei erhalten wir:

$$u = \sin \frac{\omega x}{v} \frac{\sin}{\cos} \omega t$$

Damit für $x = l$ $u = 0$ wird, muß

$$\sin \frac{\omega l}{v} = 0$$

oder

$$\frac{\omega l}{v} = n\pi \quad \text{sein.}$$

Hierin ist n eine ganze Zahl. Diese Bedingung beschränkt die Zahl der erlaubten Werte für ω , und aus [13.20] wird

$$u_n = \frac{\sin}{\cos} \omega_n t \sin \frac{n\pi x}{l} \quad [13.21]$$

Dies bedeutet, daß wir entweder den Sinus oder den Cosinus als Funktion von t oder irgendeine gewünschte Kombination der folgenden Form

$$u_n = (A_n \sin \omega_n t + B_n \cos \omega_n t) \sin \frac{n\pi x}{l} \quad [13.22]$$

benützen können. Damit aber haben wir die Funktion einer *stehenden Welle* gewonnen. Die Funktion von x hat unabhängig vom Wert für t stets dieselbe Form.

Wenn also $\sin \frac{n\pi x}{l} = 0$ ist, haben wir stets einen Knoten des Wellenvorgangs.

Wenn $\sin \frac{n\pi x}{l} = 1$ ist, haben wir stets einen Schwingungsbauch, obwohl der Wert für diese Amplitude eine zeitabhängige Schwankung zeigt, die der in [13.22] gezeigten Funktion entspricht. Strenggenommen ist eine stehende Welle eine Schwingungsbewegung und keine Welle. Es wird ja keine Energie über die Länge der Saite hinweg übertragen; vielmehr haben wir einen Austausch zwischen kinetischer und potentieller Energie ähnlich wie bei einem harmonischen Oszillator (Abb. 13.1).

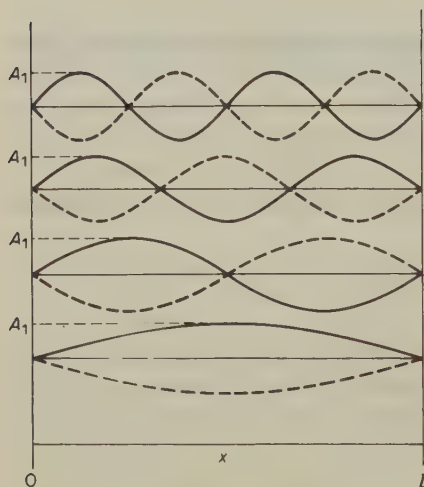


Abb. 13.3 Beispiele für stehende Wellen in einer Saite der Länge l ; die gestrichelten Linien zeigen die um $\lambda/2$ phasenverschobenen Teilwellen. Voraussetzung für das Auftreten einer stehenden Welle ist, daß sie der Bedingung $n(\lambda/2) = l$ gehorcht.

Abb. 13.3 zeigt einige stehende Wellen auf einer Saite der Länge l . Alle stehenden Wellen müssen die folgende Bedingung erfüllen:

$$n \frac{\lambda}{2} = l \quad [13.23]$$

Dies ist die einfachste Form der *Eigenwertbedingung*, die sich aus dem Problem der Randbedingungen für eine schwingende Saite ergibt. Die Funktionen u_n in [13.22] sind also die *Eigenfunktionen* für dieses Problem. Mit abnehmender Wellenlänge

nimmt die Zahl der erlaubten stehenden Wellen auf einer Saite der Länge l zu. Die Zahl der möglichen hochfrequenten Schwingungen ist also wesentlich größer als die der niederfrequenten. Nach [13.23] können auf einer Saite der Länge l nur dann stehende Wellen auftreten, wenn die Wellenlänge der Beziehung $\lambda = 2l/n$ gehorcht. Wenn $l \gg \lambda$, können wir den Satz der ganzzahligen Werte von n näherungsweise durch eine kontinuierliche Funktion $n(\lambda)$ darstellen. Für die Zahl der stehenden Wellen, die in einem beliebigen Wellenlängenbereich zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ auftreten, gilt dann:

$$dn = -\frac{2l}{\lambda^2} d\lambda \quad [13.24]$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, daß die Zahl der in dem gewählten Wellenlängenbereich auftretenden stehenden Wellen mit zunehmender Wellenlänge abnimmt.

Unsere bisherige Betrachtung erstreckte sich auf eindimensionale Wellenvorgänge. Bei einer Erweiterung auf den dreidimensionalen Raum müssen wir die Zahl der stehenden Wellen in einem abgeschlossenen Raum des Volumens V betrachten. Hierfür gilt:

$$dn = -\frac{8\pi V}{\lambda^4} d\lambda \quad [13.25]$$

Die Beziehung [13.22] ist nicht die allgemeinste Lösung von [13.12]; jede lineare Kombination der Lösungen für [13.22] würde nämlich ebenfalls eine Lösung für [13.12] darstellen. Dies ist ein Beispiel für das *Prinzip der Überlagerung*. Die allgemeine Lösung für [13.12] lautet:

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \cos \omega_n t + B_n \sin \omega_n t) \sin \frac{n\pi x}{l} \quad [13.26]$$

Die willkürlichen Konstanten dieser allgemeinen Lösung können dadurch bestimmt werden, daß man die Ausgangsbedingungen des Problems $u(x, 0)$ und $\dot{u}(x, 0)$ so wählt, daß [13.26] erfüllt wird.

Jede beliebige Funktion mit einer Periode von $2l$ kann als eine Fourierreihe der Form [13.26] ausgedrückt werden. Die durch [13.14] mit willkürlichen Funktionen gegebene Lösung ist daher äquivalent der in [13.26] gegebenen Lösung, die wir durch Separieren der partiellen Differentialgleichungen in zwei gewöhnliche Differentialgleichungen erhalten hatten.

4. Interferenz und Beugung

Die Interferenz kohärenten Lichtes wurde zuerst von HUYGENS beschrieben und gedeutet. Abb. 13.4 zeigt die Huygenssche Anordnung: eine ebene Platte mit einer Reihe von Spalten gleichen Abstands, auf die eine ebene Wellenfront trifft, die von einer einzelnen Lichtquelle ausgeht. Jeder Spalt kann nun als eine neue Lichtquelle betrachtet werden, von der aus sich eine halbkreisförmige (im Raum halbzylindrische) Welle ausbreitet. Von oben betrachtet können wir das sich hinter der Beugungsanordnung ausbreitende Licht als eine Folge konzentrischer Halbkreise der Radien λ , 2λ , 3λ usw. zeichnen (λ = Wellenlänge des Lichts). Punkte auf diesen Kreisen stellen die aufeinanderfolgenden Amplituden der jeweiligen Wellenzüge dar. Nach Huygens bilden sich nun durch Überlagerung dieser Wellenzüge neue Wellenfronten als Kurven oder Oberflächen, die gemeinsame Tangenten für jeweils zwei benachbarte Wellenzüge darstellen. Eine solche neue Wellenfront nennt man die *Umhüllende* für jeweils benachbarte Wellenzüge.

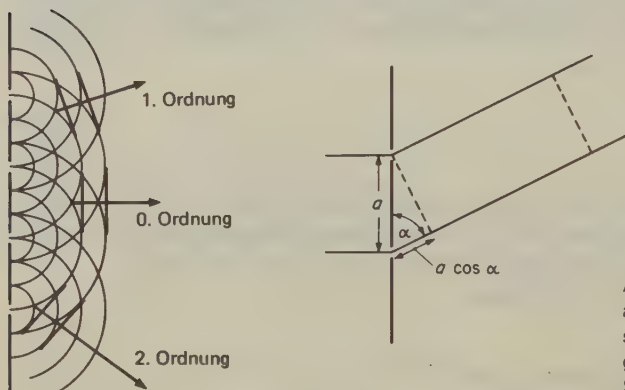


Abb. 13.4 Beugung von Licht an engen Spalten. (a) Huygenssche Anordnung; (b) Weglängendifferenz zweier gebeugter Strahlen.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Betrachtung ist, daß es eine Anzahl möglicher Umhüllender gibt. Den in der Richtung des einfallenden Lichtes wandernden Strahl nennen wir die *Interferenz nullter Ordnung*. Auf den beiden Seiten dieses Strahls breiten sich die Interferenzen *erster*, *zweiter*, *dritter* usw. *Ordnung* aus. Der Winkel, um den eine bestimmte Interferenz von der ursprünglichen Richtung abweicht, hängt offensichtlich von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ab. Je größer diese Wellenlänge ist, um so größer ist der *Beugungswinkel*. Aus diesem Grunde ist es möglich, die Wellenlänge von Strahlung durch Beugungsgitter zu messen.

Wir können die Beugungsbedingung mit Hilfe einer einfachen Betrachtung ableiten. Abb. 13.4 zeigt zur Verdeutlichung zwei benachbarte Spalten vom Abstand a , auf die ein paralleler Lichtstrahl fällt. Wenn sich die beiden gebeugten Strahlen verstärken sollen, müssen sie in Phase stehen; unter anderen Bedingungen würden sie sich sonst durch Interferenz abschwächen oder auslöschen. Die

Bedingung für eine solche Verstärkung ist daher, daß die Differenz in der Weglänge der beiden Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Für einen Beugungswinkel α und einen Spaltabstand a beträgt diese Wegdifferenz $a \cos \alpha$; die Bedingung lautet daher:

$$a \cos \alpha = h \lambda \quad [13.27]$$

Hierin ist h eine ganze Zahl.

Diese Gleichung läßt sich auf eine lineare Anordnung von Spalten anwenden. Für ein zweidimensionales ebenes Gitter müssen zwei ähnliche Gleichungen erfüllt sein. Fällt das Licht senkrecht zum Gitter ein, dann lauten diese beiden Gleichungen:

$$a \cos \alpha = h \lambda$$

$$b \cos \beta = k \lambda$$

In höheren Beugungsordnungen findet man nur dann eine nennenswerte Energie, wenn der Abstand der Spalte nicht viel größer ist als die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Um z. B. mit Röntgenstrahlung gut meßbare Beugungseffekte zu bekommen, müssen die Abstände der beugenden Elemente in der Größenordnung von 0,1 nm liegen.

Man kann allerdings auch mit Beugungsgittern arbeiten, deren Linienabstand relativ groß ist im Vergleich zur Wellenlänge der Strahlung. Hier ist es jedoch notwendig, das Licht unter einem extrem kleinen Winkel, z. B. streifend, einfallen zu lassen. Die ersten Messungen mit kurzwelliger Strahlung wurden auf eine solche Weise durchgeführt. Für einen Einfallswinkel von α_0 gilt eine [13.27] entsprechende Beziehung:

$$a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda$$

MAX VON LAUE erkannte 1912, daß die Atomabstände in Kristallgittern wahrscheinlich in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegen. Kristalle sollten daher wie dreidimensionale Beugungsgitter für Röntgenstrahlen wirken. Diese Vorhersage ließ sich gleich darauf durch ein Experiment von FRIEDRICH, KNIPPING und LAUE bestätigen. Ein Beispiel für ein Röntgenbeugungsdiagramm zeigt Abb. 21.16 (S. 1053).

5. Strahlung eines schwarzen Körpers

Die alte Wellentheorie des Lichtes versagte zum ersten Mal bei der quantitativen Deutung der *Strahlung eines schwarzen Körpers*. Jede Art von Materie absorbiert und emittiert ständig Strahlung, wenngleich je nach Art der Materie in sehr unterschiedlichem Maße. So absorbiert Fensterglas fast kein sichtbares Licht, jedoch

alle Ultraviolettstrahlung. Eine Metallfolie absorbiert sowohl sichtbare als auch ultraviolette Strahlung, ist aber ziemlich durchlässig für Röntgenstrahlung. Wenn ein Körper im Strahlungsgleichgewicht mit seiner Umgebung steht, dann ist die von ihm emittierte Strahlung in Wellenlänge und Energie gleich der von ihm absorbierten Strahlung. Von der Physik her kennen wir das Konzept der *idealschwarzen Körper* oder der idealen Schwarzstrahler, deren Absorptions- und Emissionsvermögen für Strahlen »ideal« ist, also dem Strahlungsgesetz streng gehorcht. Nun gibt es keine Stoffe, die dieser Forderung über einen größeren Wellenlängenbereich nahekämen. Ein idealer Schwarzstrahler läßt sich im Laboratorium am besten durch einen geschwärzten Hohlraum verifizieren, der an irgendeiner Stelle eine kleine Öffnung besitzt (punktförmige Strahlungsquelle). Im Innern des Hohlraums stellt sich bei jeder Temperatur ein Strahlungsgleichgewicht ein, so daß die aus der Öffnung austretende Strahlung schon sehr nahe der Strahlung eines ideal schwarzen Körpers kommt.

Zwischen dem Verhalten der Strahlung in einem solchen Hohlraum und dem der Gasmolekeln in einem Behälter besteht eine Analogie. Sowohl die Molekeln als auch die Strahlung sind durch ihre »Dichte« gekennzeichnet, und beide üben einen Druck auf die umgebenden Wände aus. Ein Unterschied besteht darin, daß die Dichte eines Gases eine Funktion des Volumens *und* der Temperatur ist, während die Strahlungsdichte (Intensität) nur eine Funktion der Temperatur ist. Die Analogie geht aber noch weiter: So wie es innerhalb der Gasmolekeln in einem System bei einer bestimmten Temperatur eine Geschwindigkeitsverteilung gibt, so gibt es auch innerhalb der von einem Schwarzstrahler ausgesandten Strahlung eine Frequenzverteilung. Zu jeder Temperatur gibt es eine charakteristische MAXWELLSche Verteilung der Molekelgeschwindigkeiten.

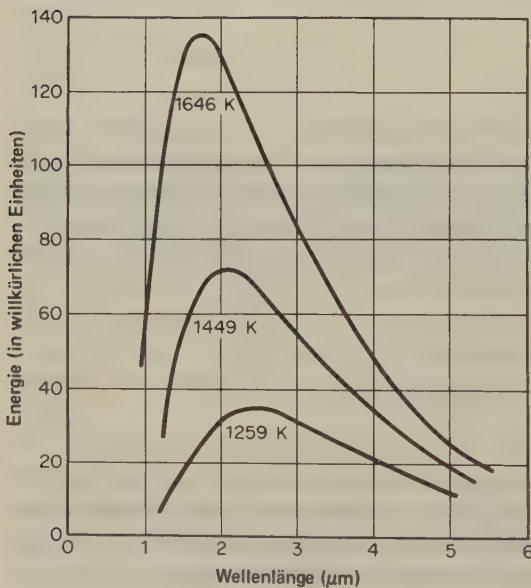


Abb. 13.5 Experimentelle Ergebnisse von Lummer und Pringsheim über die spektrale Verteilung der Strahlung eines schwarzen Körpers bei drei verschiedenen Temperaturen.

Das analoge Problem der spektralen Verteilung in der Strahlung aus einem schwarzen Körper wurde experimentell zuerst von O. LUMMER und E. PRINGSHEIM untersucht (1877–1900). Abb. 13.5 zeigt einige Ergebnisse dieser Forscher. Mit steigenden Temperaturen verschiebt sich das Maximum der emittierten Strahlung nach kürzeren Wellen. Diese Kurven zeigen eine gewisse Ähnlichkeit zu den Maxwell'schen Verteilungskurven. Als die Ergebnisse von Lummer und Pringsheim publiziert waren, fehlte es nicht an Versuchen, sie auf der Grundlage der Wellentheorie des Lichts und des Äquipartitionsprinzips der Energie zu erklären.

Alle diese Bemühungen schlugen fehl, und wir können heute auch sehen, warum. Nach dem Äquipartitionsprinzip sollte ein Oszillator, der im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht, eine mittlere Energie von kT besitzen, $\frac{1}{2} kT$ für seine kinetische und $\frac{1}{2} kT$ für seine potentielle Energie; hierin ist k die BOLZMANN'sche Konstante. Nach dieser klassischen Theorie hängt die mittlere Energie in keiner Weise von der Frequenz des Oszillators ab. In einem System aus 100 Oszillatoren sollen 20 eine Frequenz von 10^{10} Hz und 80 eine solche von 10^{14} Hz besitzen. Das Äquipartitionsprinzip sagt voraus, daß 20% der Energie in den niederfrequenten und 80% in den hochfrequenten Oszillatoren steckt. Nun kann eine Hohlraumstrahlung als zusammengesetzte Strahlung aus stehenden Wellen verschiedener Frequenzen aufgefaßt werden. Nach der klassischen Theorie reduziert sich also das Problem der Verteilung der Energie über die verschiedenen Frequenzen (Intensität I in Abhängigkeit von ν) auf die Bestimmung der Zahl der erlaubten Schwingungen in den verschiedenen Frequenzbereichen.

Für elektromagnetische Wellen ist $v = c/\lambda$; hierin ist c die Phasengeschwindigkeit. Mit [13.25] erhalten wir daher

$$dn = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad [13.28]$$

Da im Hochfrequenzbereich sehr viel mehr Frequenzen als im niederfrequenten Bereich zur Verfügung stehen, und da weiterhin nach dem Äquipartitionsprinzip alle Frequenzen dieselbe mittlere Energie haben, sollte die Intensität I der Strahlung eines schwarzen Körpers mit zunehmender Frequenz kontinuierlich zunehmen. Dieser Schluß folgt unausweichlich aus der klassischen Newtonschen Mechanik, und doch steht er in völligem Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen von Lummer und Pringsheim. Diese zeigen nämlich, daß die Intensität der Strahlung mit zunehmender Frequenz zunächst bis zu einem Maximum ansteigt und dann scharf abfällt. Dieser Zusammenbruch der klassisch-mechanischen Prinzipien bei der Anwendung auf Strahlung wurde von den Physikern jener Zeit mit großem Widerwillen zur Kenntnis genommen. Sie nannten ihn die *Ultraviolett-Katastrophe*.

6. Das Energiequantum

MAX PLANCK wurde 1858 als Sohn eines Professors der Rechte an der Universität Kiel geboren. Er wollte zunächst Musiker werden, wandte sich aber bald dem Studium der Physik zu, obwohl man ihm dies mit der Feststellung ausreden wollte, die Physik sei ein abgeschlossenes Gebiet, in dem neue Entdeckungen von einiger Bedeutung kaum erwartet werden könnten.

Im Jahre 1892 wurde Planck Professor für Physik in Berlin und griff bald das Problem der Interpretation der Messungen von LUMMER und PRINGSHEIM auf. Am 19. Oktober 1900 konnte er der Physikalischen Gesellschaft in Berlin die mathematische Form des Gesetzes ankündigen, das die Energieverteilung in Strahlung beschreibt. Um dieses Gesetz zu erhalten, mußte er eine neue physikalische Konstante h einführen, deren Bedeutung er jedoch nicht aus seinen thermodynamischen Theorien ableiten konnte. Er kehrte daher zur Atomtheorie zurück, um einen Weg zur Erklärung dieser Konstante zu finden und ein physikalisches Modell zu erhalten, das zu dem nach ihm benannten Energiegesetz führte.

Die klassische Mechanik wurde auf der altherwürdigen Maxime gegründet: *natura non facit saltus*. Von einem Oszillator wurde also angenommen, daß er die Energie kontinuierlich in beliebig kleinen Mengen aufnehmen könne. Obwohl man der Materie atomistische Natur zuschrieb, nahm man von der Energie an, sie sei streng kontinuierlich. Planck verwarf diese Annahmen und postulierte, daß ein Oszillator Energie nur in diskreten Einheiten, sogenannten *Quanten*, aufnehmen oder abgeben könne. Die Quantentheorie begann daher als eine *Atomtheorie der Energie*. Planck postulierte, daß die Größe des Energiequantums ε nicht fixiert sei, sondern von der Frequenz des Oszillators abhänge:

$$\varepsilon = h\nu \quad [13.29]$$

Die Plancksche Konstante h hat die Dimension des Produktes aus Energie und Zeit, stellt also eine Wirkung dar. (Der Drehimpuls hat dieselbe Dimension.) Sie ist eine universelle Konstante und hat die Größe

$$h = (6,6262 \pm 0,0001) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Daß die Quantentheorie eine ungeheure Erschütterung des Gebäudes der klassischen Physik mit sich bringen und ein völliges Umdenken notwendig machen würde, war Planck klar – und beunruhigte ihn. Er versuchte noch jahrelang, wenngleich erfolglos, seine Theorie mit der klassischen Physik in Einklang zu bringen. Daß man seine Entdeckung zunächst kaum zur Kenntnis nahm und es noch vieler Jahre (und nicht zuletzt der Arbeiten EINSTEINS) zu ihrer allgemeinen Anerkennung bedurfte, mag Planck später zu diesen Äußerungen gebracht haben:

Es gehört mit zu den schmerzlichsten Erfahrungen der ersten Jahrzehnte meines wissenschaftlichen Lebens, daß es mir nur selten, ja, ich möchte sagen, niemals

gelingen ist, eine neue Behauptung, für deren Richtigkeit ich einen vollkommen zwingenden, aber nur theoretischen Beweis erbringen konnte, zur allgemeinen Anerkennung zu bringen.

Und an anderer Stelle:

Eine neue große wissenschaftliche Idee pflegt sich nicht in der Weise durchzusetzen, daß ihre Gegner allmählich überzeugt und bekehrt werden – daß aus einem Saulus ein Paulus wird, ist eine große Seltenheit –, sondern vielmehr in der Weise, daß die Gegner allmählich aussterben und daß die heranwachsende Generation von vornherein mit der Idee vertraut gemacht wird.

Zu bedenken ist hierbei freilich, daß BOLTZMANN im Hinblick auf die langewährende Ablehnung der statistischen Methode durch Planck ähnliches hätte denken oder sagen können.*

7. Das PLANCKsche Strahlungsgesetz

Wenn N Oszillatoren mit der Grundfrequenz ν Energie nur in Beträgen von $h\nu$ aufnehmen können, dann sind die erlaubten Energiebeträge $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots, nh\nu$. Wenn N_0 die Zahl der Spezies im niedrigsten Energiezustand ist, gilt nach BOLTZMANN für die Zahl der Spezies mit einer Energie von ε_i oberhalb dieses Grundzustandes:

$$N_i = N_0 e^{-\varepsilon_i/kT} \quad [13.30]$$

Für den von uns betrachteten Satz von Oszillatoren gilt z. B.:

$$N_1 = N_0 e^{-h\nu/kT}$$

$$N_2 = N_0 e^{-2h\nu/kT}$$

$$N_3 = N_0 e^{-3h\nu/kT}$$

Für die Gesamtzahl der Oszillatoren in allen Energiezuständen gilt daher:

$$N = N_0 + N_0 e^{-h\nu/kT} + N_0 e^{-2h\nu/kT} + \dots = N_0 \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT}$$

Die Gesamtenergie E all dieser Oszillatoren ist gleich der Summe der Energiebeträge, die sich durch Multiplikation der Energie jedes Zustandes mit der Zahl

* K. MENDELSSOHN, *Walther Nernst und seine Zeit*; Physik Verlag, Weinheim 1976.

der Oszillatoren in diesem Zustand ergibt:

$$E = 0 N_0 + h\nu N_0 e^{-h\nu/kT} + 2h\nu N_0 e^{-2h\nu/kT} + \dots = N_0 \sum_{i=0}^{\infty} i h\nu e^{-i h\nu/kT}$$

Für die mittlere Energie eines Oszillators gilt daher:

$$\bar{e} = \frac{E}{N} = \frac{h\nu \sum i e^{-i h\nu/kT}}{\sum e^{-i h\nu/kT}}$$

Mit $(h\nu/kT) = x$ wird

$$\bar{e} = h\nu \frac{\sum i e^{-ix}}{\sum e^{-ix}} = \frac{h\nu}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad [13.31]$$

In [13.31] sei $e^{-x} = y$; dann gilt für den Nenner $\sum y^i = 1 + y + y^2 + \dots = \frac{1}{1-y}$ (für $y < 1$).

Für den Zähler gilt: $\sum i y^i = y(1 + 2y + 3y^2 + \dots) = \frac{y}{(1-y)^2}$ (für $y < 1$). [13.31] erhält also die folgende Form: $\frac{h\nu y}{1-y} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$.

Die mittlere Energie eines Oszillators mit der Grundfrequenz ν nähert sich hier- nach dem klassischen Wert von kT , wenn $h\nu \ll kT$ wird*.

Mit dieser Gleichung (anstelle der klassischen Beziehung für die Gleichverteilung der Energie) leitete Planck eine Beziehung für die Energieverteilung in Strahlung ab. Wenn wir unter der Energiedichte $E(\nu)d\nu$ die Zahl der Oszillatoren je Volumeneinheit zwischen ν und $\nu + d\nu$ (nach [13.28]) verstehen, multipliziert mit der mittleren Energie eines Oszillators, erhält das PLANCKsche Gesetz die Form:

$$E(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad [13.32]$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen von Lummer und Pringsheim überein; die Quantentheorie hatte ihren ersten großen Erfolg erzielt.

8. Der photoelektrische Effekt

Im Jahre 1887 beobachtete HEINRICH HERTZ, daß ein Funke zwischen zwei Elektroden leichter übersprang, wenn die Elektroden nicht im Dunkeln gehalten, sondern mit dem Licht einer zweiten Funkenentladung bestrahlt wurden. Die in den

* Mit $h\nu \ll kT$ wird $\exp(h\nu/kT) \approx 1 + h\nu/kT$.

nächsten 15 Jahren durchgeführten Forschungsarbeiten zeigten, daß dieses Phänomen auf die Emission von Elektronen aus Festkörperoberflächen zurückzuführen war, wenn diese Oberflächen mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt wurden. Abb. 13.6 zeigt eine Apparatur zur Untersuchung des photoelektrischen Effektes. Durch geeignete Wahl der Spannung Φ , die am Kollektor angelegt wird, lassen sich Photoelektronen abstoßen, die eine kinetische Energie von weniger als $\frac{1}{2}mv^2 = e\Phi$ besitzen. Auf diese Weise läßt sich also die maximale kinetische Energie von Photoelektronen bestimmen. LENARD fand 1902, daß die maximale kinetische Energie von der Frequenz ν des auffallenden Lichtes abhängt und daß unterhalb einer bestimmten Frequenz ν_0 keine Elektronen herausgeschlagen werden.

Im Jahre 1905 entwickelte ALBERT EINSTEIN, der damals beim Patentbüro in Zürich angestellt war, in seiner Freizeit eine Theorie des photoelektrischen Effektes. PLANCK hatte angenommen, daß die Oszillatoren eines Schwarzstrahlers quantelt sind; Einstein erweiterte dieses Konzept noch durch die Annahme, daß die Strahlung selbst quantelt sei. Demnach sollte das Licht, das auf das Metallblech auftrifft (Abb. 13.6), selbst aus Quanten der Energie $h\nu$ zusammengesetzt

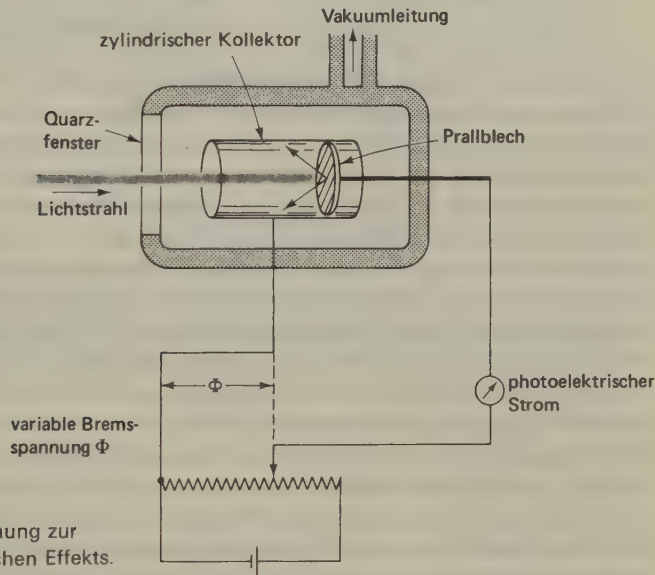


Abb. 13.6 Versuchsanordnung zur Messung des photoelektrischen Effekts.

sein. Beim Auftreffen auf die Metalloberfläche wird ein Teil der Energie zur Überwindung des Potentials T gebraucht, das die Elektronen im Metall festhält. Der Rest der Energie wird in die kinetische Energie der herausgeschlagenen Elektronen verwandelt. Nach Einstein ist daher:

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + eT \quad [13.33]$$

oder

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - eT = h(\nu - \nu_0)$$

Diese EINSTEINSche Gleichung für den photoelektrischen Effekt wurde durch viele sorgfältige Untersuchungen bestätigt. Diese Messungen stellen auch einen bequemen Weg zur Bestimmung der Planckschen Konstante h dar.

9. Atomspektroskopie

Im Alter von 20 Jahren begann ISAAC NEWTON im Jahre 1663 seine optischen Untersuchungen, indem er zunächst Linsen für die Konstruktion eines Teleskops schliiff. Bald begegnete er dem Problem der chromatischen Aberration und kaufte 1666 ein Glasprisma, »um damit die Phänomene der Farben zu untersuchen«.

Having darkened my chamber, and made a small hole in the window shuts, to let in a convenient quantity of the sun's light, I placed my prism at his entrance, that it might thereby be refracted to the opposite wall.

Er fand, daß die Länge der farbigen Fläche viel größer war als deren Breite, und schloß aus weiteren Experimenten, daß weißes Licht durch das Prisma in das *Spektrum* der Farben aufgelöst wurde, wie er es nannte. Das »Phänomen der Farben« war schon lange bekannt, Newton war aber der erste, der es richtig deutete, nämlich als die Folge einer unterschiedlichen Brechkraft (»refrangibility«) des Glases für die verschiedenen Farben des Lichtes.

Diese Experimente stellten den Beginn der Spektroskopie dar, aber noch ein Jahrhundert lang nach Newton wurden nur bescheidene Fortschritte auf diesem Gebiet gemacht. CARL SCHEELE untersuchte 1777 die Schwärzung von Silberchlorid durch Licht verschiedener Farbe und fand, daß die Strahlung am violetten Ende des Spektrums am wirksamsten war. Im Jahre 1803 sprach INGLEDIELD die Vermutung aus, daß es jenseits dieses violetten Endes noch andere, unsichtbare Strahlung gebe, die das Silberchlorid ebenfalls schwärzen müßte. Die Existenz solcher *ultravioletten Strahlen* wurde durch RITTER und WOLLASTON nachgewiesen. Schon im Jahre 1800 hatte WILLIAM HERSCHEL eine unsichtbare, *infrarote* Strahlung jenseits des roten Endes des Spektrums entdeckt, indem er sie auf die Quecksilberkugel eines Thermometers konzentrierte und einen Erwärmungseffekt beobachtete.

Einen großen Fortschritt in den experimentellen spektroskopischen Methoden erzielte JOSEF FRAUNHOFER. Dieser wurde 1787 in Straubing als elftes Kind armer Leute geboren. Er erhielt eine Lehre als Glaser und Spiegelmacher, lernte das Glasschleifen beim Optiker Niggel, besuchte eine »Feiertagsschule« und lernte Mathematik aus Handbüchern. 1806 holten ihn Utzschneider und Reichenbach in ihre Glashütte und Schleiferei nach Benediktbeuren, und dort stellte es sich

schnell heraus, daß der junge Fraunhofer ein experimenteller Genius war. Er wurde bald Lehrmeister für die Lehrlinge, Konstrukteur und Glasmacher. Mit 22 wurde er Direktor der Firma, mit 27 Teilhaber. Im Jahre 1814 führte er eine gründliche Untersuchung des Spektrums des Sonnenlichtes durch. Das von Newton verwendete Spektroskop bestand lediglich aus einem Spalt, einem Prisma und einer Linse, die so aufgestellt wurde, daß ein Abbild des Spalts auf einem Schirm entstand. Fraunhofer hatte die ausgezeichnete Idee, die aus dem Spalt kommende Strahlung mit dem Teleskop eines Theodoliten zu betrachten; mit diesem Instrument konnte er also genaue Messungen der Winkel durchführen. Bei der Beobachtung des Sonnenspektrums fand er, daß es von zahllosen dunklen, unterschiedlich starken Linien unterbrochen war. Er bewies, daß diese dunklen Linien tatsächlich ein Bestandteil des Sonnenlichts waren, und maß etwa 700 davon genau. Diese Linien lieferten den ersten genauen Standard für die Messung der Dispersion optischer Gläser. 1823 konstruierte er das erste Glasgitter, indem er mit einer Diamantspitze Linien ins Glas ritzte. Auf diese Weise gelang es ihm, die genaue Wellenlänge der Spektrallinien zu messen, während vorher nur die Winkel bekannt gewesen waren. Im selben Jahr wurde Fraunhofer Mitglied der Bayrischen Akademie der Wissenschaften und Professor in München. Mit 39 starb er; der kurfürstliche Geheimreferendar Utzschneider erdachte die Inschrift auf seiner Büste: *Approximavit sidera*.

Mit den Fraunhoferschen Arbeiten begann die Geschichte der Spektroskopie als einer exakten Wissenschaft. Er hatte natürlich keine Vorstellung vom Ursprung der dunklen Linien im Sonnenspektrum. In vielen Laboratorien begannen jedoch eingehende Untersuchungen über die Spektren von Flammen und über die charakteristischen hellen Linien, die beim Verdampfen verschiedener Salze in der Flamme zu beobachten waren. FOUCAULT beobachtete 1848, daß eine Natriumflamme, die die bekannte D-Linie emittiert, dieselbe Linie absorbiert, wenn man einen Lichtbogen mit Natriumdämpfen hinter ihr aufstellt. Es war dann KIRCHHOFF, der aufgrund dieser experimentellen Beobachtungen ein allgemeines Gesetz aufstellte, das die Emission und Absorption von Licht beschrieb. Er war zu jener Zeit Professor für Physik in Heidelberg, und im Jahre 1859 publizierte er sein berühmtes Gesetz:

Bei einer gegebenen Temperatur ist für alle Körper das Verhältnis von Emission und Absorption für Strahlung derselben Wellenlänge konstant.

Wenn ein Körper Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert, dann emittiert er auch Licht dieser Wellenlänge. Die Fraunhoferschen Linien sind also auf die Absorption von Licht bestimmter Wellenlängen durch die Sonnenatmosphäre zurückzuführen. Auf diese Weise läßt sich nachweisen, welche Elemente in der Sonnenatmosphäre vorkommen, wenn man nur einen Spektralatlas für die irdischen Elemente als Vergleich besitzt.

Den Lehrstuhl für Chemie an der Universität Heidelberg hatte zu gleicher Zeit ROBERT BUNSEN inne, und dieser tat sich mit Kirchhoff zu eingehenden Untersuchungen über die Spektren von Elementen zusammen. Bei der Untersuchung

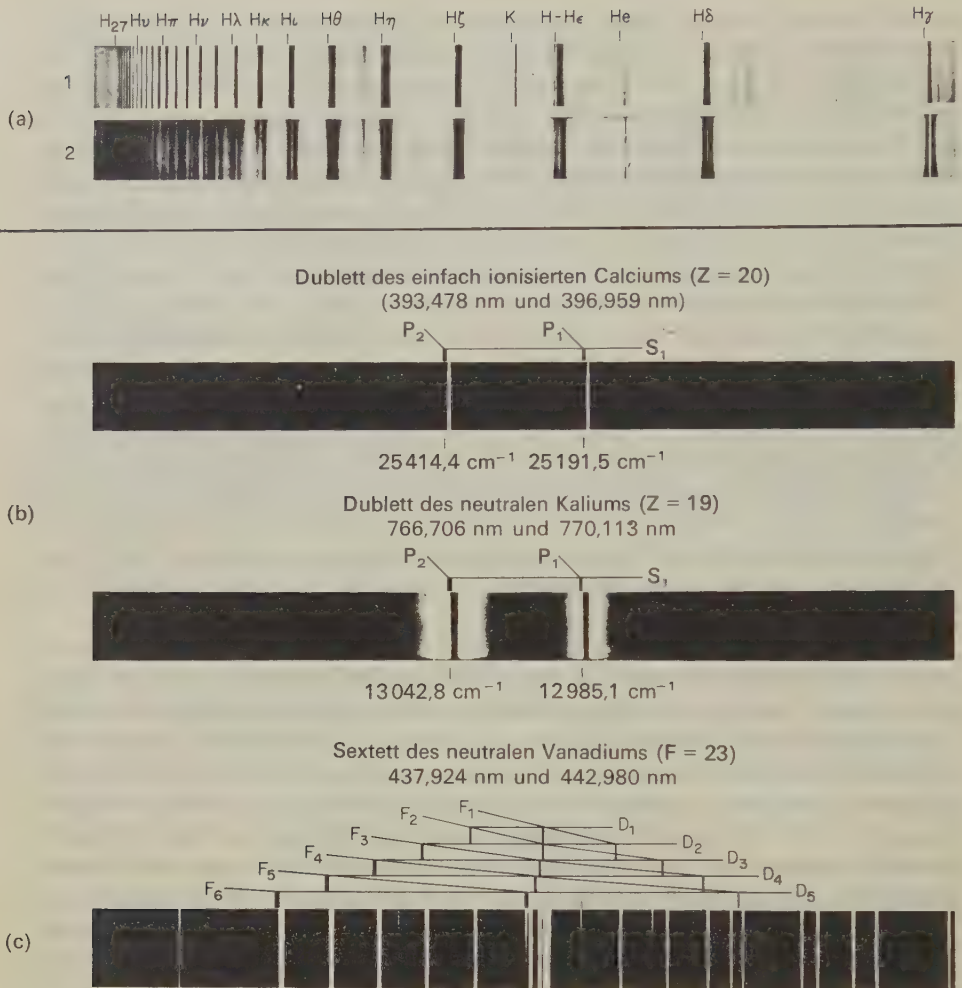


Abb. 13.7 Beispiele für Atomspektren (nach Charlotte Sitterly, National Bureau of Standards, Washington).

(a) Balmer-Serie des Wasserstoffs, wie man sie in den Spektren zweier Sterne beobachten kann. Nr. 1 ist das Spektrum von Zeta Tauri mit aufeinanderfolgenden Wasserstofflinien, die zu einer Seriengrenze konvergieren. Nr. 2 ist das Spektrum von 11 Camelopardalis; man beachte die ausgeprägte Selbstabsorption der Wasserstofflinien durch »kühlen« atomaren Wasserstoff in der stellaren Atmosphäre. (Nach Beobachtungen am Observatorium der Universität von Michigan.)

(b) Die Dubletts des Kaliums und des einfach ionisierten Calciums (Ca^+) bei hoher Auflösung. Diese Linien entstehen aus Übergängen zwischen dem Grundzustand $^2S_{1/2}$ und den zwei angeregten Zuständen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ (siehe 14-20). (Aus der Sammlung von W. F. Meggers.)

(c) Ausschnitt aus dem Atomspektrum des Vanadiums mit Linien, die durch eine Kombination von D- und F-Zuständen entstehen. (Aus der Sammlung von W. F. Meggers.)

der Alkalimetalle Li, Na und K beobachteten sie 1861 neue Linien, welche sie den bis dahin noch unbekannten Alkalimetallen Rb und Cs zuordneten. Diese Beobachtung ließ sich chemisch bestätigen, und seit jener Zeit ist die spektroskopische Identifizierung die beste und empfindlichste Methode für den Nachweis eines Elements.

Ein monumentales Werk über das Sonnenspektrum wurde 1868 von A.J. ÅNGSTRÖM in Uppsala publiziert. In dieser Arbeit teilte er die Wellenlängen von etwa 1000 Fraunhoferschen Linien mit, und zwar mit einer Genauigkeit von sechs Stellen in Einheiten von 10^{-10} m. Zu seinen Ehren wurde diese Einheit später die Ångström-Einheit genannt.

Im Jahre 1885 entdeckte J.J. BALMER eine gesetzmäßige Beziehung zwischen den Frequenzen der Linien im sichtbaren Bereich des Spektrums atomaren Wasserstoffs. Die Wellenzahlen gehorchen der folgenden Beziehung (für die »Balmer-Serie«):

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Hierin bedeutet n_1 die Serie der ganzen Zahlen, beginnend mit 3 (3, 4, 5...). Die hellrote H_α -Linie bei 656,28 nm entspricht einem Wert von $n_1 = 3$, die blaue H_β -Linie bei 486,13 nm einem solchen von $n_1 = 4$. Die Konstante \mathcal{R}_H nennt man die RYDBERGSche Konstante für das Wasserstoffspektrum. Sie hat den Wert von $109677,576 \text{ cm}^{-1}$. Sie gehört zu den am genauesten bekannten physikalischen Konstanten.

Andere, später entdeckte Wasserstoffserien gehorchten der allgemeineren Beziehung:

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad [13.34]$$

Die Größe n_2 nennt man den konstanten Term, n_1 ist der sogenannte Laufterm. Weitere Serien von Linien wurden später in anderen Bereichen des Spektrums entdeckt: die LYMAN-Serie (1916) im kurzwelligen UV mit $n_2 = 1$, die PASCHEN-Serie (1908) im nahen Infrarot mit $n_2 = 3$, die BRACKETT-Serie (1922) im mittleren IR mit $n_2 = 4$ und endlich der Beginn einer Serie im fernen IR (PFUND-Serie, 1924) mit $n_2 = 5$. Auch in den Atomspektren anderer Elemente wurden ähnliche Serien beobachtet. Abb. 13.7 zeigt einige Beispiele für Atomspektren.

10. Die Deutung von Spektren

Obwohl sich die empirische Spektroskopie nach den grundlegenden Arbeiten von KIRCHHOFF und BUNSEN rasch entwickelte, verstand man zunächst noch wenig vom Ursprung der Spektren. Während des ganzen 19. Jahrhunderts nahm man

an, daß die Linienspektren der Atome von jedem einzelnen Atom gleichzeitig produziert würden; jedes Atom sollte sich also wie ein Oszillator mit einer großen Zahl verschiedener Schwingungsperioden verhalten. ARTHUR CONWAY schlug 1907 statt dessen vor, daß ein einzelnes Atom jeweils nur eine einzelne Spektrallinie zu gleicher Zeit produzieren könne. Er postulierte, daß in einem strahlenden Atom jeweils ein einzelnes Elektron in einem »abnormen Zustand« sei, der Schwingungen einer spezifischen Frequenz produzieren könne. Im Jahre 1908 zeigte WALTER RITZ, daß die beobachteten Frequenzen die Differenzen zwischen verschiedenen Spektraltermen darstellen. Im Jahre 1911 wandte JOHN NICHOLSON in Cambridge das RUTHERFORDSche Atommodell auf die Deutung von Spektren an und postulierte, daß Quantensprünge nur zwischen definierten Zuständen entsprechend den Termwerten von Ritz stattfinden können; er übernahm aber offensichtlich nicht die Conwaysche Idee, daß bei einem strahlenden Atom jeweils nur ein einzelnes Elektron beteiligt sei.

Trotz dieser starken wissenschaftlichen Aktivität und dem stetigen Fortschritt wurde die Quantentheorie zur Interpretation von Atomspektren in korrekter Weise erst im Zusammenhang mit der Diskussion der Absorptionsspektren von Molekeln herangezogen. Diesen Fortschritt verdanken wir dem dänischen Chemiker NIELS BJERRUM, der in einer 1912 publizierten Arbeit *Über die Infrarotspektren von Gasen* zeigte, daß die Infrarotabsorption von Molekeln durch die Aufnahme von Rotations- und Schwingungsenergie in definierten Quanten zu erklären ist. Wir werden solche Molekelspektren eingehender im 17. Kapitel diskutieren, da wir hieraus die vollständigste Information über die innere Struktur und über die Bewegungen der Molekeln erhalten können.

11. Die Arbeit von BOHR über Atomspektren

Das Problem der Interpretation von Atomspektren wurde schließlich durch eine geniale Arbeit des jungen Dänen NIELS BOHR gelöst, der zu jener Zeit einer der Forschungsstudenten von RUTHERFORD in Manchester war.

Niels Bohr wurde 1885 als Sohn eines Professors der Physiologie an der Universität Kopenhagen geboren. Er brachte als Junge, zusammen mit seinem Bruder Harald, der später ein bekannter Mathematiker wurde, viele Stunden im Laboratorium seines Vaters zu. »Ich wuchs«, so berichtete Bohr, »in einem Haus mit einem reichen intellektuellen Leben auf, in dem wissenschaftliche Diskussionen alltäglich waren. In der Tat machte mein Vater kaum eine Unterscheidung zwischen seiner eigenen wissenschaftlichen Arbeit und seinem lebhaften Interesse an allen Problemen des menschlichen Lebens.«

Niels Bohr schaffte es, zwei Hauptströme der Physik, die deutsche Schule der theoretischen Physiker, vor allem vertreten durch PLANCK und EINSTEIN, und die englische Schule der Experimentalphysik von THOMSON und RUTHERFORD zu vereinigen. Das von Rutherford 1911 aufgestellte Atommodell gründete sich fest auf

experimentelle Tatsachen; es enthielt wenig von den theoretischen Ideen, die damals schon allgemein akzeptiert waren. Nach der elektromagnetischen Theorie war das Rutherfordsche Atom nicht lebensfähig. Die um den Atomkern kreisenden Elektronen stellen bewegte Ladungen dar; sie sollten daher ständig Strahlung aussenden, dabei Energie verlieren und sich in immer engeren Spiralen bewegen, bis sie endlich in den positiven Kern hineinfallen. Die Elektronen wußten aber offensichtlich nicht, was man von ihnen erwartete: Sie emittierten auf ihren Umläufen keine kontinuierliche Strahlung und fielen durchaus nicht in den Kern. Andererseits sprachen jedoch viele chemische und physikalische Tatsachen für das Rutherfordsche Modell. Diese Widersprüche brachten Bohr zu dem Schluß, daß die alten Prinzipien der theoretischen Physik falsch sein mußten.

Bohr »löste« das Problem der Atomspektren, indem er das, was er von den alten Vorstellungen für richtig hielt, übernahm und eine Reihe von Postulaten einführte, die er zwar zunächst nicht beweisen konnte, die jedoch eine überzeugende Lösung ermöglichten. So übernahm er die Prinzipien von CONWAY:

- (1) Ein bestimmtes Atom kann gleichzeitig immer nur eine Spektrallinie aussenden.
- (2) Für jede Linie ist jeweils ein einzelnes Elektron verantwortlich.

Er behielt weiterhin die Prinzipien von NICHOLSON bei:

- (3) Das Rutherfordsche Atommodell aus einem kleinen zentralen Kern und einer voluminösen Elektronenhülle ist korrekt.
- (4) Die Quantengesetze lassen sich auch auf die Übergänge (»Sprünge«) der Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen anwenden. Diese Zustände sind durch diskrete Werte des Drehimpulses und (wie Bohr hinzufügte), der Energie gekennzeichnet.

Er wendete die EHRENFESTSche Regel auf den Bahndrehimpuls des Elektrons an:

- (5) Der Drehimpuls der Elektronen beträgt $L = n \frac{h}{2\pi}$; hierbei ist n eine ganze Zahl.

Von hier an postulierte er völlig neue Prinzipien:

- (6) Die Elektronen in einem Atom können sich nur in ganz bestimmten (»erlaubten«), *stationären Zuständen* befinden. In diesen einzig möglichen Zuständen beträgt der Drehimpuls des Elektrons ein ganzzahliges Vielfaches von $h/2\pi$ (vgl. 5). Die Ritzschen Spektraltermen entsprechen diesen Zuständen.
- (7) Für die Emission und Absorption von Licht gilt die PLANCK-EINSTEINSche Gleichung $\varepsilon = h\nu$. Wenn also ein Elektron von einem Zustand der Energie E_1 in einen solchen der Energie E_2 übergeht, dann gilt für die Frequenz der hierbei absorbierten oder emittierten Spektrallinie:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad [13.35]$$

Schließlich machte Bohr noch eine revolutionäre Feststellung, die auf erheblichen Widerspruch seitens der Wissenschaftler und Philosophen traf:

- (8) Wir müssen alle Versuche aufgeben, uns das Verhalten eines aktiven Elektrons während eines Übergangs vom einen in den anderen stationären Zustand modellhaft vorzustellen oder auf klassische Weise zu erklären.

12. Das BOHRsche Modell am Beispiel des Wasserstoffatoms ; Ionisationspotentiale

Für den Bahndrehimpuls eines Teilchens der Masse m , das sich mit der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn des Radius r befindet, gilt $L = mvr$. Für den Drehimpuls eines Elektrons auf einer erlaubten Bahn um den Kern gilt dann nach (5):

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad [13.36]$$

Den ganzzahligen Wert von n nennt man die *Hauptquantenzahl*.

Das Elektron wird auf seinem Umlauf durch die elektrostatische Kraft des positiv geladenen Kerns festgehalten. Wenn dieser eine Ladungszahl von Ze ($Z \triangleq$ Ordnungszahl) besitzt, dann ist jene Kraft nach dem Coulombschen Gesetz gleich

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Für einen stationären Zustand muß diese Kraft gleich der Zentrifugalkraft mv^2/r sein:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

und damit

$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad [13.37]$$

Mit [13.36] können wir v eliminieren und erhalten:

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2 Z} \quad [13.38]$$

Für den Wasserstoff ist $Z = 1$; die kleinste Umlaufbahn würde die mit $n = 1$ sein; für den Radius a_0 dieser ersten *Bohrschen Bahn* gilt:

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 5.292 \cdot 10^{-11} \text{ m} \doteq 52,92 \text{ pm}$$

Aus der kinetischen Theorie der Gase wurde für den Radius des Wasserstoffatoms ein ähnlicher Wert erhalten.

Bohr konnte nun zeigen, daß die BALMER-Serie durch Übergänge zwischen einer Bahn mit $n = 2$ und äußeren Bahnen zustande kam. Bei der LYMAN-Serie (im UV) entspricht der niedrigere Term einer Umlaufbahn mit $n = 1$; die anderen Serien lassen sich analog erklären.

Mit dem Bohrschen Modell lassen sich auch die Energien des Elektrons in den erlaubten Bahnen und die Frequenzen der verschiedenen Linien berechnen. Die Gesamtenergie E irgendeines Zustandes ist die Summe aus der jeweiligen kinetischen und potentiellen (Coulombschen) Energie:

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Mit [13.37] gilt für die kinetische Energie:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Durch Einsetzen erhalten wir:

$$E = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{-Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad [13.39a]$$

Hiernach hat die potentielle Energie den doppelten Wert der kinetischen Energie, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Dieses Ergebnis trifft für jedes System mit Zentralkräften zu, das sich im Gleichgewicht befindet. Wenn wir den Radius durch [13.38] eliminieren, erhalten wir:

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad [13.39b]$$

Dieser Ausdruck enthält bis auf die Hauptquantenzahl n nur Konstanten; die Gesamtenergie eines Elektrons auf einer bestimmten Bahn ist also umgekehrt proportional dem Quadrat der Quantenzahl für diese Bahnen.

Für die Frequenz einer Spektrallinie, die durch den Übergang eines Elektrons zwischen Niveaus mit den Quantenzahlen n_1 und n_2 zustande kommt, gilt:

$$\nu = \frac{1}{h} (E_{n_1} - E_{n_2}) = \frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad [13.40]$$

Dieser theoretische Ausdruck hat genau die Form des von RYDBERG gefundenen empirischen Gesetzes; wir können damit also einen theoretischen Wert für die Rydbergkonstante gewinnen:

$$R'_{\text{th}} = \frac{e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,737 \text{ cm}^{-1} \quad [13.41]$$

Die gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von $(109\,677,576 \pm 0,012) \text{ cm}^{-1}$ war ein Triumph für die Bohrsche Theorie. Abb. 13.8a zeigt das Ergebnis unserer Rechnung zusammen mit den Übergängen (vertikale Linien).

Durch eine kleine Korrektur können wir die Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment so genau machen, daß die erhaltenen Werte inner-

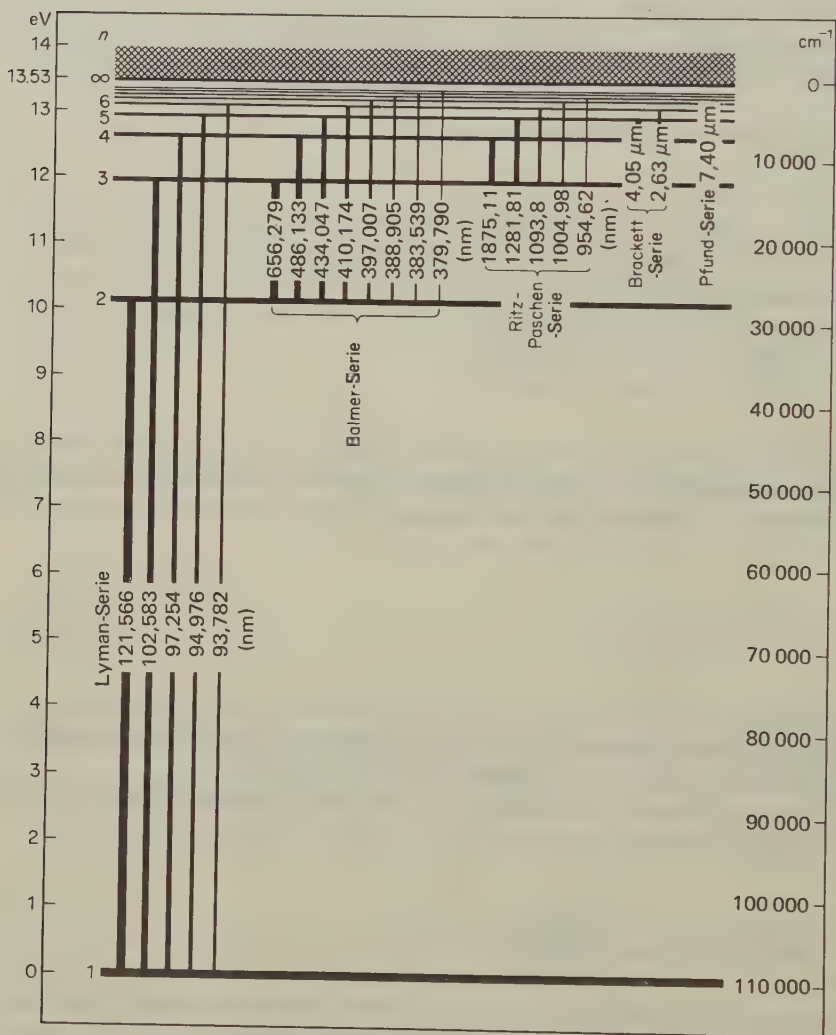


Abb. 13.8a Energieniveaus und Spektrallinien des Wasserstoffatoms.

halb der Bestimmungsgenauigkeit der Konstanten und innerhalb des Meßfehlers liegen. In [13.41] wurde die Masse m des Elektrons eingesetzt. Nun rotiert das Elektron genaugenommen nicht um einen stationären Massenpunkt, der durch das Zentrum des Protons gebildet wird, sondern um das gemeinsame Massenzentrum des Systems aus Proton und Elektron. Statt der Elektronenmasse müssen wir daher die reduzierte Masse μ der beiden Teilchen einsetzen (4-19); hierbei ist

$$\mu = \frac{mm_p}{m + m_p}$$

Die Ruhemasse m des Elektrons beträgt $9,10956 \cdot 10^{-31}$ kg, die Ruhemasse m_p des Protons $1,67261 \cdot 10^{-27}$ kg. Hiermit erhält man als korrigierte Beziehung für die Rydbergsche Konstante für das H-Atom:

$$\mathcal{R}'_{\text{th}} = \frac{m \cdot e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c \left(1 + \frac{m}{m_p}\right)} = 109683 \text{ cm}^{-1}$$

Für wasserstoffähnliche Atome hat die Rydbergsche Konstante einen etwas abweichenden Wert, da in der obigen Beziehung für die reduzierte Masse statt der Masse des Protons die des jeweiligen Kerns eingesetzt werden muß.

Aus Abb. 13.8a können wir sehen, daß die Energieniveaus immer näher zusammenrücken, je höher sie über dem niedrigsten Energieniveau (*Grundzustand*) liegen. Schließlich konvergieren sie in einem Niveau, dessen Höhe über dem Grundzustand gleich der Energie ist, die man zur vollständigen Entfernung des Elektrons aus dem Kernfeld aufbringen muß. In dem tatsächlich beobachteten Spektrum (mit linearer Energieskala) folgen die Linien mit höherer Energie also immer dichter aufeinander, bis sie endlich an einer bestimmten Grenze in ein *Kontinuum* übergehen, also in einen Bereich kontinuierlicher Absorption oder Emission von Strahlungsenergie, ohne irgendeine Linienstruktur.

Der Grund für das Auftreten dieses Kontinuums ist die Ionisation des Atoms und die damit verbundene Aufhebung der strengen Quantenbedingung für das vom Kern losgelöste Elektron. Seine Energie besteht nun aus der gewöhnlichen kinetischen Energie der Translation, $\frac{1}{2}mv^2$, die praktisch kontinuierlich aufgenommen werden kann.

Die Energiedifferenz zwischen der *Seriengrenze* und dem Grundzustand nennen wir das Ionisationspotential oder die *Ionisierungsenergie*. Besitzt ein Atom mehr als ein Elektron, dann gibt es Ionisationsenergien für die jeweilige erste, zweite, dritte usw. Ionisation. Das erste Ionisationspotential eines Lithiumatoms ist also die für den folgenden Vorgang aufzubringende Energie: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$. Das zweite Ionisationspotential ist dann die für die Ionisation des Li^+ aufzubringende Energie: $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^{2+} + e^-$.

Für die *potentielle Energie* eines Elektrons in der ersten BOHRschen Bahn des Wasserstoffatoms gilt:

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -4,360 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -27,22 \text{ eV}$$

Diese Energie definiert die *Atomeinheit der Energie*; man nennt sie manchmal 1 Hartree. In ähnlicher Weise definiert der Bohrsche Radius des Wasserstoffatoms, $a_0 = 0,052917 \text{ nm}$, eine *atomare Längeneinheit*, die manchmal 1 Bohr genannt wird.

Tab. 13.1 zeigt Beispiele für Ionisierungsenergien in atomaren Einheiten; anschaulicher ist die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Ionisierungsenergie von der Ordnungszahl (Abb. 13.8b). Die für die völlige Ablösung des am lockersten gebundenen Elektrons in einem elektrisch neutralen, freien Atom aufzuwendende Energie (Ionisierungsenergie) ist am kleinsten bei den Alkalimetallen; dies steht in Übereinstimmung mit deren Tendenz, einfach-positive Ionen zu bilden (stark elektropositiver Charakter). Die größten Ionisierungsenergien zeigen

Element	Z Ordnungs- zahl	Konfigura- tion der äußeren Elektronen	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
H	1	s	0,50							
He	2	s^2	0,92	2,00						
Li	3	s	0,20	3,00	4,5					
Be	4	s^2	0,35	0,67	5,65	8,0				
B	5	$s^2 p$	0,31	0,93	1,4	9,65	12,5			
C	6	$s^2 p^2$	0,42	0,90	1,76	2,37	12,0	18,0		
N	7	$s^2 p^3$	0,54	1,09	1,75	2,72	3,60	20,3	24,5	
O	8	$s^2 p^4$	0,50	1,29	2,02	2,85	4,04	5,07	27,3	32
F	9	$s^2 p^5$	(0,67)	1,29	2,31	3,20	3,78	5,50	6,8	35
Ne	10	$s^2 p^6$	0,79	1,51	2,34					
Na	11	s	0,19	1,75	2,62					
Mg	12	s^2	0,28	0,55	2,95					
Al	13	$s^2 p$	0,22	0,69	1,05	4,5				
Si	14	$s^2 p^2$	0,30	0,60	1,23	1,66	6,24			
P	15	$s^2 p^3$	0,40	0,73	1,11	1,77	2,39			
S	16	$s^2 p^4$	0,38	0,86	1,29	1,74	2,47	3,24		
Cl	17	$s^2 p^5$	0,48	0,87	1,47	1,75	2,50	(3,4)	4,0	
Ar	18	$s^2 p^6$	0,58	1,03	1,51	6,3				
K	19	s	0,16	1,17	1,74					
Ca	20	s^2	0,23	0,44	1,88					
Sc	21	$s^2 d$	0,25	0,48	0,91	2,67				
Ti	22	$s^2 d^2$	0,25	0,50	1,02	1,59	3,54			
V	23	$s^2 d^3$	0,25	0,52	0,98	1,80	2,53	4,53		
Cr	24	$s d^5$	0,25	0,62	(1,0)	(1,85)	(2,7)			
Mn	25	$s^2 d^5$	0,25	0,58	(1,2)	(1,86)	(2,8)			

Tab. 13.1 Ionisationsenergien von Atomen, bezogen auf das Wasserstoffatom (Atomeinheiten der Energie; 1 AE = 27,21 eV).

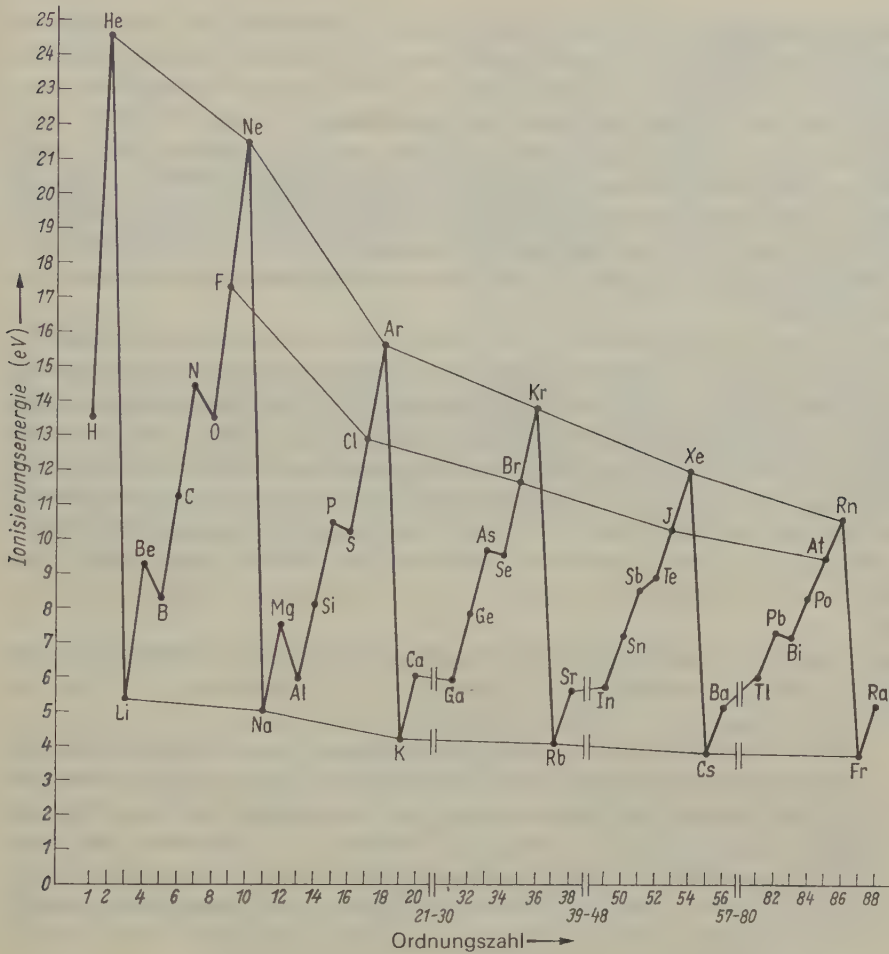


Abb. 13.8b Ionisationsenergien (in eV) der Hauptgruppenelemente (aus Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin 1971).

die Edelgase, die auf der äußersten, noch besetzten »Schale« die besonders stabile $s^2 p^6$ -Konfiguration (beim He: s^2) besitzen. Dieses Diagramm veranschaulicht zugleich die Periodizität im Aufbau der Elemente.

13. Teilchen und Wellen

Bei den intensiven Arbeiten an der BOHRschen Theorie in den Jahren 1913 bis 1926 wurden nicht nur einige wichtige Erfolge erzielt, man hatte auch eine ganze Anzahl von Mißerfolgen zu verzeichnen. So konnte diese Theorie z. B. schon das

Spektrum von Helium nicht mehr deuten, ganz zu schweigen von den Spektren noch schwererer Atome. Es wurde auch immer deutlicher, daß die logischen Grundlagen der Theorie unvollständig waren. Jede Theorie stellt gewisse unbewiesene Postulate auf; bei der BOHRschen Theorie waren es aber besonders viele. Die Erfolge dieser Theorie ließen aber vermuten, daß es irgendeinen Weg geben müßte, wenigstens einige dieser Postulate durch noch elementarere Prinzipien zu beweisen. Diese Hoffnung wurde realisiert durch revolutionäre Arbeiten, an denen Bohr selbst einen wichtigen Anteil hatte. Die grundlegenden Entdeckungen wurden jedoch durch drei jüngere Männer gemacht, DE BROGLIE, HEISENBERG und SCHRÖDINGER.

Die Lösung des Problems mußte dort zu finden sein, wo in bestimmten physikalischen Funktionen naturnotwendig ganze Zahlen auftreten. Dies gilt aber, wie wir gesehen haben, für die Lösungen der Gleichung für Wellenbewegungen in stationärem Zustand, also für stehende Wellen. Damit war der Weg für den nächsten großen Fortschritt in der physikalischen Theorie geebnet: der Idee, daß Elektronen und darüber hinaus alle Materieteilchen Wellencharakter besitzen. Es war schon bekannt, daß Strahlung sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter besitzt. Nun mußte gezeigt werden, zunächst theoretisch und hernach experimentell, daß dasselbe auch für Materie gilt, also für das, was man als reine Teilchenstrahlung ansah.

Diese neue Denkweise wurde zuerst von Louis de Broglie 1923 vorgestellt. Er beschrieb dies später in seinem Nobel-Vortrag:

Als ich diese Schwierigkeiten [der gegenwärtigen Physik] zu überdenken begann, war ich vor allem von zwei Tatsachen betroffen. Einerseits können wir die Quantentheorie des Lichts nicht als zufriedenstellend ansehen, da sie die Energie eines Lichtquants durch die Gleichung $\varepsilon = h\nu$ definiert, und diese Gleichung enthält die Frequenz ν . Nun steckt in einer rein korpuskulären Theorie nichts, womit man eine Frequenz definieren könnte; aus diesem Grunde allein schon sind wir gezwungen, für das Licht die Vorstellung von Korpuskeln und zugleich die eines periodischen Vorgangs einzuführen.

Andererseits werden bei der Bestimmung der stabilen Bewegung der Elektronen im Atom ganzzahlige Faktoren eingeführt, und bis zu diesem Punkt waren in der Physik die einzigen, mit ganzen Zahlen verknüpften Phänomene die der Interferenz und der Normalschwingungen. Diese Tatsache drängte mir die Vorstellung auf, daß auch Elektronen nicht einfach als Korpuskeln betrachtet werden können, sondern daß man ihnen auch eine Periodizität zuschreiben muß.

Eine einfache zweidimensionale Erläuterung dieser Vorstellung von der Komplementarität von Welle und Korpuskel zeigt Abb. 13.9. Wir sehen hier zwei Elektronenwellen verschiedener Wellenlänge, die ein Elektron darstellen sollen, das einen Atomkern umkreist. Im einen Falle ist der Umfang der Elektronenbahn ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge dieser Elektronenwelle. Im anderen Falle ist diese Bedingung nicht erfüllt, und die Welle löscht sich durch Interferenz selbst

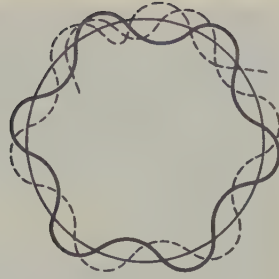


Abb. 13.9 Schematische Darstellung einer Elektronenwelle, die sich um einen Kern herumbewegen soll. Die durchgehende Linie stellt eine mögliche stehende Welle dar. Die gestrichelte Linie zeigt, wie sich eine Welle von abweichender Wellenlänge durch Interferenz selbst auslöscht.

aus; der hier angenommene Zustand ist also nichtexistent. Die Einführung ganzer Zahlen im Zusammenhang mit den erlaubten Zuständen für die Elektronen eines Atoms erscheint also ganz natürlich, wenn man den Elektronen Welleneigenschaften zubilligt. Die Situation ist ganz analog dem Auftreten von stehenden Wellen in einer schwingenden Saite. Die notwendige Bedingung für eine stabile Umlaufbahn mit dem Radius r_e ist:

$$2\pi r_e = n\lambda \quad [13.42]$$

Ein freies Elektron ist mit einer fortschreitenden Welle verknüpft; wir können ihm also jede beliebige Energie zubilligen. Einem gebundenen Elektron in einem Atom müssen wir jedoch eine stehende Welle zuordnen, die zwangsläufig nur bestimmte Frequenzen oder Energien besitzen kann.

Bei einem Photon müssen zwei grundlegende Gleichungen erfüllt sein: $\varepsilon = h\nu$ und $\varepsilon = mc^2$. Wenn wir diese beiden Gleichungen verbinden, erhalten wir die Beziehung: $h\nu = mc^2$ oder $\lambda = c/\nu = h/mc = h/p$. Hierin ist p der Impuls des Photons. De Broglie nahm an, daß eine ähnliche Gleichung die Wellenlänge der Elektronenwelle bestimmt. Demnach wäre:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad [13.43]$$

Wenn wir [13.42] und [13.43] unter Eliminierung von λ kombinieren, erhalten wir $mvr_e = nh/2\pi$; dies ist aber nichts anderes als die ursprüngliche Bohrsche Bedingung [13.36] für eine erlaubte Elektronenbahn. Die Vorstellung, daß Elektronen Wellennatur besitzen, genügt also zur direkten Ableitung des recht mysteriösen Bohrschen Postulats.

Die de-Broglie-Gleichung [13.43] stellt eine grundlegende Beziehung zwischen dem Impuls eines Elektrons, wenn wir es als Teilchen betrachten, und der Wellenlänge desselben Elektrons dar, wenn wir es als Wellenvorgang betrachten. Als Beispiel betrachten wir ein Elektron, das durch eine Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ von 10 kV beschleunigt wurde. Dann ist $\Delta\Phi e = \frac{1}{2}mv^2$; hieraus läßt sich die Geschwindigkeit des Elektrons zu $5,9 \cdot 10^7 \text{ m s}^{-1}$ berechnen (etwa ein Fünftel der Lichtgeschwindigkeit). Für die Wellenlänge eines solchen Elektrons gilt:

Teilchen	Masse kg	Geschwindigkeit m s ⁻¹	Wellenlänge pm
Elektron, 1 V	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$5,9 \cdot 10^5$	1200
Elektron, 100 V	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$5,9 \cdot 10^6$	120
Elektron, 10 kV	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$5,9 \cdot 10^7$	12
Proton, 100 V	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$1,38 \cdot 10^5$	2,9
α -Teilchen, 100 V	$6,6 \cdot 10^{-27}$	$6,9 \cdot 10^4$	1,5
H ₂ -Molekel bei 200°C	$3,3 \cdot 10^{-27}$	$2,4 \cdot 10^3$	8,2
α -Teilchen aus Radium	$6,6 \cdot 10^{-27}$	$1,51 \cdot 10^7$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
Flintenkugel	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
Golfball	$45 \cdot 10^{-3}$	30	$4,9 \cdot 10^{-22}$
Schnecke	$10 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$6,6 \cdot 10^{-17}$

Tab. 13.2 Wellenlänge verschiedener Materieteilchen bei verschiedenen Geschwindigkeiten ($\lambda = h/mv$).

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 5,9 \cdot 10^7} \text{ m} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 12 \text{ pm}$$

Diese Wellenlänge besitzen auch harte Röntgenstrahlen. Tab. 13.2 zeigt die theoretischen Wellenlängen für verschiedene Elementarteilchen und andere Objekte.

14. Elektronenbeugung

Wenn Elektronen Wellencharakter besitzen, dann sollten Elektronen mit einer Wellenlänge von etwa 10 pm in derselben Weise wie Röntgenstrahlung an Kristallgittern gebeugt werden. Experimente dieser Art wurden zuerst (1927) von zwei Gruppen von Wissenschaftlern durchgeführt, die sich hernach in den Nobelpreis teilten. C. DAVISSON und L. H. GERMER arbeiteten in den Bell Telephone Laboratories in New York, und G. P. THOMSON (der Sohn von J. J. THOMSON) und A. REID an der Universität Aberdeen. Eines der ersten Beugungsdiagramme, das Thomson mit Elektronen an dünnen Goldfolien erhielt, zeigt Abb. 13.10. Mit diesen Untersuchungen wurde die Wellennatur der Elektronen bewiesen.

Welche Möglichkeiten diese Methode bietet, zeigt Abb. 13.11 am Beispiel dreier Elektronenbeugungsdiagramme (von E. ZEHENDER, Robert Bosch GmbH, Stuttgart). Das Diagramm 13.11 (a) zeigt eine rasch aufgedampfte, kubisch-flächenzentrierte Al-Schicht. Die Kristallite sind relativ groß und zeigen keine Vorzugs-

* Diese Werte haben keine praktische physikalische Bedeutung. Einmal können Phänomene des atomaren Bereiches nicht ohne weiteres auf die makroskopische Welt übertragen werden, zum anderen verliert der Begriff *Länge* bei kleineren Werten als der (noch etwas hypothetischen) Elementarlänge von 10^{-15} m seinen Sinn. Mit einer Auslöschung von Maschinengewehrfeuer durch Interferenz ist nicht zu rechnen.

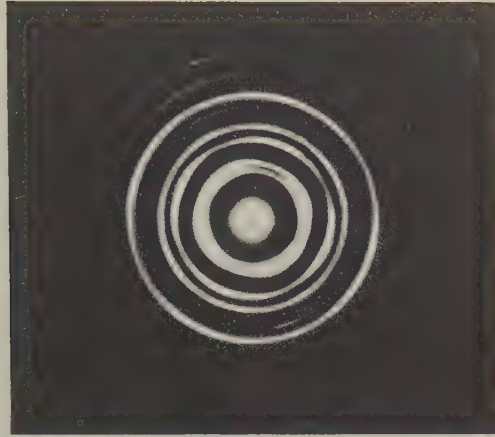


Abb. 13.10 Elektronenbeugung an einer Goldfolie, eines der ersten Elektronenbeugungsdiagramme, das die Wellennatur von Elektronen zeigte (nach G. P. Thomson).

orientierung (scharfe, gleichmäßig dicke Ringe). Das Diagramm 13.11 (b) stammt von einer aufgedampften, hexagonalen Zn-Schicht. Die Kriställchen der Schicht sind nicht völlig regellos, sondern mit ihrer hexagonalen Basisebene bevorzugt parallel zur Schichtebene orientiert. Dies läßt sich dadurch erkennen, daß man die Schicht bei der Aufnahme nicht senkrecht, sondern geneigt (hier um 30°) durchstrahlt: Die DEBYE-SCHERRER-Ringe lösen sich in sichelförmige Reflexe auf. Die schwachen, diffusen Reflexe gehören zum ZnO; dieses ist feiner kristallin als das Zn und wächst mit ähnlicher Orientierung (epitaktisch) auf der Zn-Schicht auf. Das Diagramm 13.11 (c) gehört zu einer Ge-Schicht (Diamantgitter, oktaedrisch), die auf eine 500°C heiße, einkristalline NaCl-Platte aufgedampft wurde. Diese Schicht ist durch das epitaktische Aufwachsen auf der einkristallinen Unterlage nahezu einkristallin; zu einem kleinen Teil besteht sie aus regellos orientierten Kriställchen (scharfe Beugungsringe).

Elektronenstrahlen zeigen bei der Untersuchung der Feinstruktur der Materie wegen ihrer negativen Ladung einen wesentlichen Vorzug gegenüber Röntgenstrahlen. Sie lassen sich nämlich, ähnlich wie optische Strahlung durch Linsen, durch eine entsprechende Anordnung von elektrischen oder magnetischen Feldern ablenken und konzentrieren. Diese Technik führte zur Entwicklung von Elektronenmikroskopen, die eine Auflösung in der Größenordnung von 1 nm besitzen. Abb. 13.12 zeigt ein modernes Elektronenmikroskop, das in seinem Aufbau dem von E. RUSKA und B. VON BORRIES entwickelten Mikroskop ähnelt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen finden sich an verschiedenen Stellen in diesem Buch.

15. Die HEISENBERG'sche Unschärferelation

Die DE-BROGLIE-Wellenlängen gewöhnlicher Objekte sind verschwindend klein. In der atomaren und subatomaren Welt ist die Größe h/mv jedoch nicht mehr so klein, daß man sie vernachlässigen könnte. In der Tat werden Elektronen mit geeigneten DE-BROGLIE-Wellenlängen an Kristallen und Molekeln gebeugt.

Nach einem Grundsatz der klassischen Mechanik lassen sich Ort und Impuls eines Körpers gleichzeitig bestimmen; auf diesem Prinzip beruht der strikte Determinismus der Mechanik. Wenn man Ort und Geschwindigkeit eines Teilchens und die an ihm wirkenden Kräfte zu einem bestimmten Zeitpunkt weiß, macht sich die Newtonsche Mechanik anheischig, Ort und Geschwindigkeit dieses Teilchens zu irgendeiner anderen, vergangenen oder zukünftigen Zeit anzugeben. Mechanische Systeme wären dann in bezug auf die Zeit völlig reversibel; frühere Konfigurationen erhielte man einfach durch Umkehr des Vorzeichens der Zeit t in den dynamischen Gleichungen. Wie verhält es sich aber mit einem Teilchen, das zu gleicher Zeit Wellencharakter besitzt? Kann man auch bei ihm gleichzeitig Ort und Impuls bestimmen? Um diese Frage beantworten zu können, müssen wir zunächst die möglichen Meßmethoden für diese Größen im atomaren Bereich diskutieren.

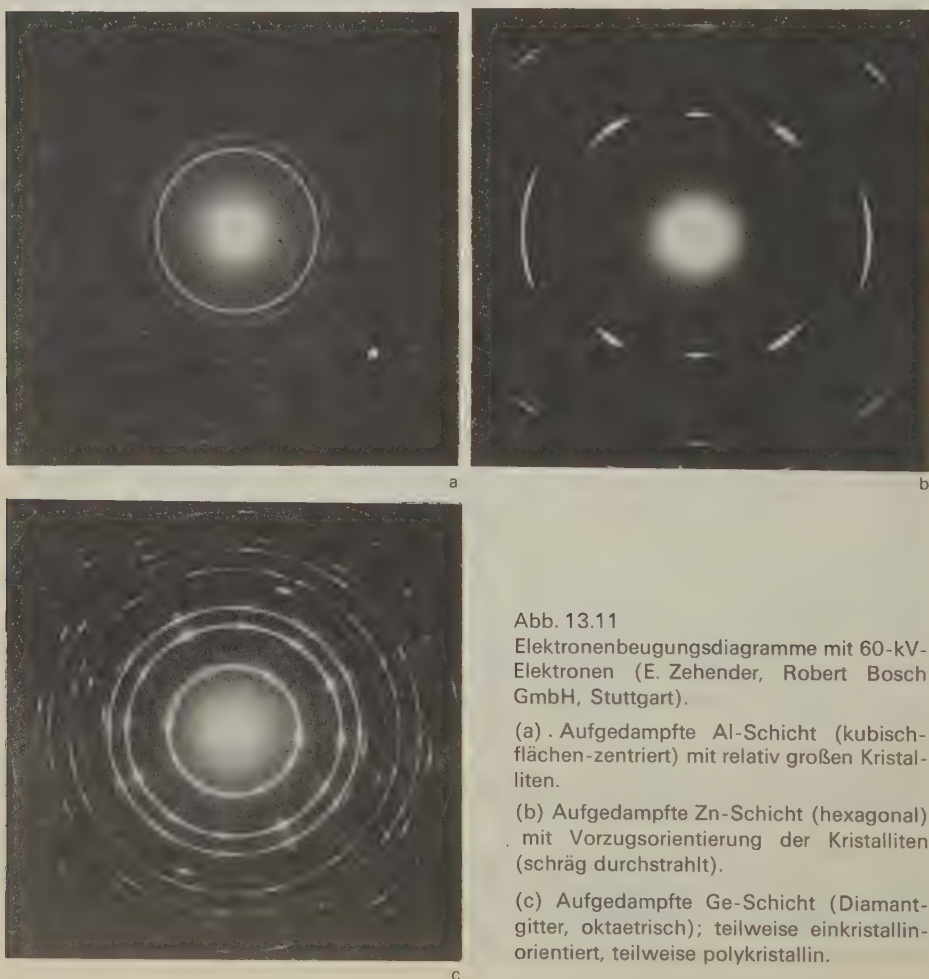


Abb. 13.11

Elektronenbeugungsdiagramme mit 60-kV-Elektronen (E. Zehender, Robert Bosch GmbH, Stuttgart).

(a) Aufgedampfte Al-Schicht (kubisch-flächen-zentriert) mit relativ großen Kristalliten.

(b) Aufgedampfte Zn-Schicht (hexagonal) mit Vorzugsorientierung der Kristalliten (schräg durchstrahlt).

(c) Aufgedampfte Ge-Schicht (Diamantgitter, oktaetrisch); teilweise einkristallin-orientiert, teilweise polykristallin.

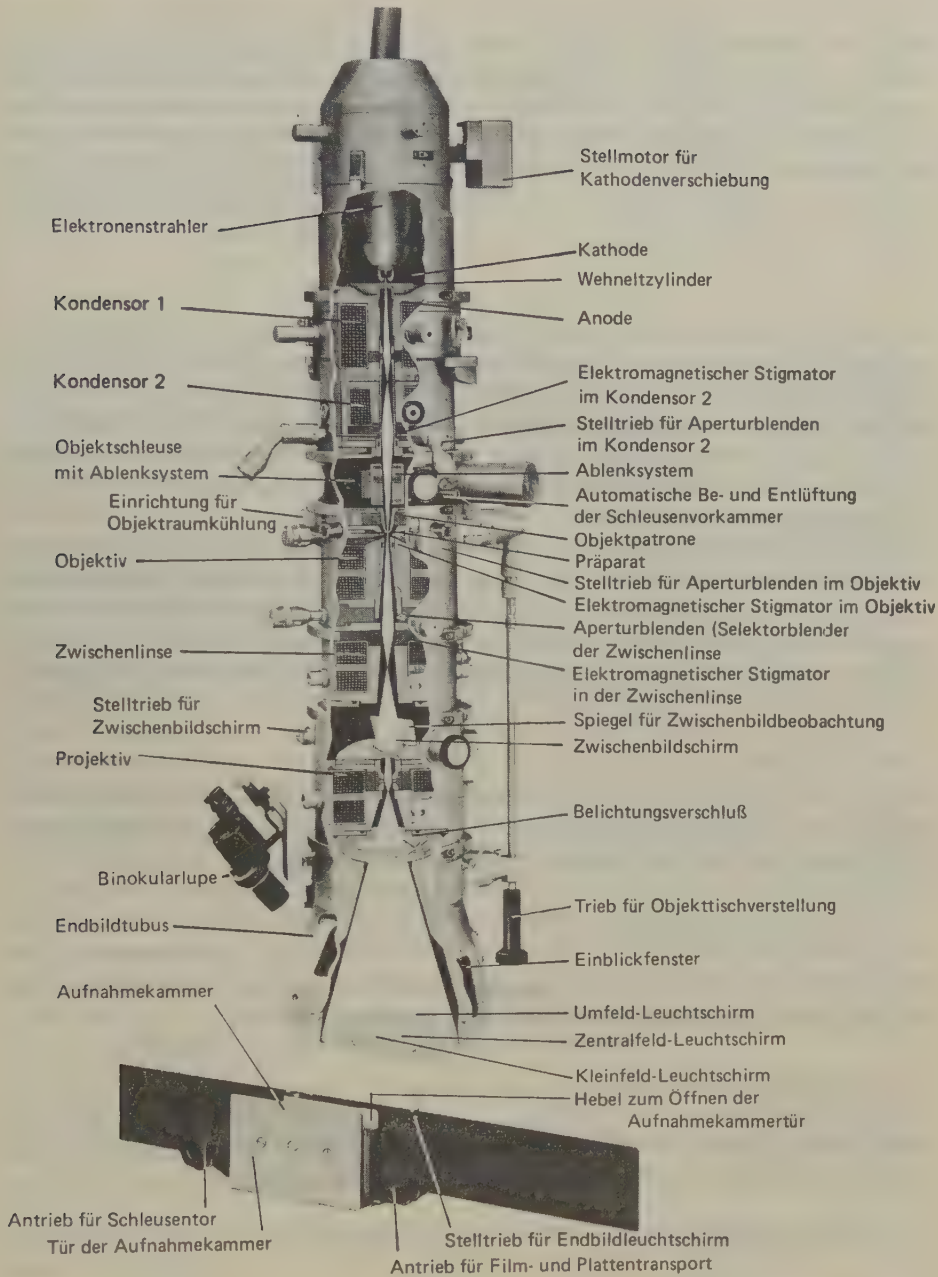


Abb. 13.12 Längsschnitt durch ein modernes Elektronenmikroskop (Elmiskop 101, Siemens AG).

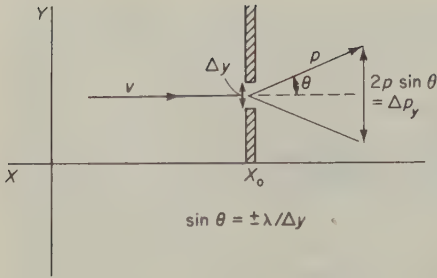


Abb. 13.13 Erläuterung der Heisenbergschen Unschärferelation durch die Beugung eines Teilchens an einem Spalt. Der Impuls der Teilchen im auftreffenden Strahl liegt in der x -Richtung. Durch die Beugung am Spalt haben die Teilchen hinter dem Spalt einen Impuls p mit Komponenten sowohl in der x - als auch in der y -Richtung.

In Abb. 13.13 ist ein Teilchen der Masse m gezeigt, das sich in der (positiven) x -Richtung mit einer Geschwindigkeit v bewegt. Wir wissen, daß die y -Komponente seines Impulses gleich null ist ($p_y = 0$); über die Koordinate y wissen wir jedoch überhaupt nichts. Nun versuchen wir, den Wert für y an irgendeinem Punkt x_0 zu messen, indem wir einen Spalt mit einer Breite von Δy in die Teilchenbahn setzen. Teilchen mit einem Impuls mv haben eine de-Broglie-Wellenlänge von $\lambda = h/mv$; am Spalt tritt also Beugung auf.

Das Beugungsbild können wir auf einem Schirm hinter dem Spalt betrachten. Aus der Diskussion der Abb. 13.4 wissen wir, daß der Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten Minimum im Beugungsdiagramm einer Differenz von einer Wellenlänge in der Wegstrecke entspricht, die zwei an einem Spalt gebeugte Wellenzüge hinter dem Spalt zurückgelegt haben. Nach Abb. 13.13 gilt daher:

$$\Delta y \cdot \sin \theta = \lambda$$

Wegen der Beugung am Spalt kann die neue Richtung des Impulses nicht genauer als mit einer Winkelunsicherheit von $\pm \theta$ angegeben werden; aus unserer Abbildung können wir also die folgende Beziehung entnehmen:

$$\Delta p_y = 2p \sin \theta = 2p\lambda/\Delta y$$

Für das Produkt aus der Unbestimmtheit in der y -Koordinate (Δy) und der Unbestimmtheit im zugehörigen Impuls (Δp_y) gilt daher:

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \approx 2p\lambda = 2h$$

Das Produkt dieser beiden Unbestimmtheiten liegt daher in der Größenordnung von h . In einer genaueren Formulierung lautet diese Beziehung:

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h/4\pi = \frac{1}{2} \hbar \quad [13.44]$$

Hierin ist $\hbar := h/2\pi$.

Dies ist die berühmte *Unschärferelation* (Prinzip der Unbestimmtheit), die zuerst von WERNER HEISENBERG im Jahre 1926 ausgesprochen wurde. Sie bedeutet in ihrer knappsten Formulierung, daß es unmöglich ist, zu gleicher Zeit Ort und Im-

puls eines Teilchens genau zu bestimmen. Wenn wir also den Ort eines Teilchens so genau wie möglich angeben wollen, dann müssen wir alle Informationen über seinen Impuls (oder seine Geschwindigkeit) opfern. Wenn wir aus einem Experiment genaue Angaben über die Geschwindigkeit eines Teilchens gewonnen haben, können wir nicht zugleich auch noch seine Raumkoordinaten bestimmen.

Als Anwendungsbeispiel für [13.44] wollen wir ein mikroskopisches Teilchen mit einem Durchmesser von 10^3 nm betrachten, das eine Masse von $6 \cdot 10^{-16}$ kg besitzen soll. Für dieses Teilchen ist

$$\Delta y \cdot \Delta v_y \approx \frac{h}{m} \approx \frac{6 \cdot 10^{-34}}{6 \cdot 10^{-16}} \frac{\text{Js}}{\text{kg}} \approx 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Wenn wir also den Ort des Teilchens mit einer Genauigkeit von 1,0 nm bestimmen würden, also mit einer Ungenauigkeit, die dem Auflösungsvermögen eines Elektronenmikroskops entspricht, dann ist $\Delta y = 10^{-9}$ m und $\Delta v_y = 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$. Wenn wir diese Unbestimmtheit in der Geschwindigkeit berücksichtigen, dann wäre der Ort des Teilchens 1 s später nur noch mit einer Unsicherheit von 2 nm zu bestimmen; das sind 0,2% des Teilchendurchmessers. Selbst bei einem ganz gewöhnlichen mikroskopischen Teilchen kann also das Prinzip der Unbestimmtheit genauen Messungen eine Grenze setzen. Bei Teilchen von atomaren oder subatomaren Ausmaßen wäre der Effekt natürlich noch viel größer.

Wir haben gesehen, daß die Unschärferelation eine notwendige Konsequenz der Wellennatur von Teilchen ist. Wenn die Wellenlänge oder die Frequenz eines Elektrons einen definierten Zahlenwert besitzen soll, muß die Elektronenwelle unendliche Ausdehnung besitzen. Wenn wir eine Welle in einem bestimmten Raum einschließen, muß an den Wänden dieses Raums Auslöschung durch Interferenz eintreten, um die Wellenamplitude an dieser Wand auf null zu bringen. Unser Dilemma läßt sich also folgendermaßen beschreiben: Entweder ordnen wir der Elektronenwelle eine genau definierte Frequenz oder einen genau definierten Impuls zu, dann muß diese Welle unendlich ausgedehnt sein; das Elektron hat also einen völlig unbestimmten Ort. Oder aber wir wollen den Ort des Elektrons genau angeben, dann erhalten wir bei unserem Versuch überlagerte Wellen verschiedener Frequenzen; je genauer wir also den Ort angeben, um so weniger genau ist die Frequenz und damit der Impuls definiert.

Die überlagerten Elektronenwellen verschiedener Frequenz bilden ein *Wellenpaket*. Ein lokalisiertes Elektron, das durch den Raum wandert, wird also nicht durch eine Welle definierter Frequenz, sondern durch ein solches Wellenpaket definiert. Die Vorstellung des Wellenpakets spielt eine wichtige Rolle in der Wellenmechanik.

Die Unschärferelation kann auch mit der Energie und der Zeit ausgedrückt werden. Es ist dann:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/4\pi \quad [13.45]$$

Um die Energie eines Systems mit einer Genauigkeit von ΔE zu bestimmen, muß

sich die Messung über eine Zeitspanne in der Größenordnung von $h/\Delta E$ erstrecken. Die obige Gleichung wird benützt, um die Schärfe von Spektrallinien zu bestimmen. Im allgemeinen sind die Linien, die bei Übergängen vom Grundzustand aus entstehen, scharf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das optische Elektron eine relativ lange Zeit Δt im Grundzustand verbringt; die Unbestimmtheit dieses Energieniveaus ist also klein. Zwischen der Linienbreite und der Unbestimmtheit der Energie besteht die folgende Beziehung: $\Delta\nu = \Delta E/h$. Die Lebenszeit angeregter Zustände kann sehr klein sein; Übergänge zwischen angeregten Zuständen sind daher oft mit einer beträchtlichen Unbestimmtheit der Energieniveaus behaftet und führen dann zu diffusen Spektrallinien.

Dies ist allerdings nicht die einzige Ursache für die Verbreiterung von Spektrallinien. Es gibt zusätzlich noch eine *Druckverbreiterung*, die auf die Wechselwirkung mit den elektrischen Feldern benachbarter Atome oder Molekeln zurückzuführen ist, und eine *DOPPLER-Verbreiterung*, die auf die Relativbewegung der strahlenden Spezies zum Beobachter zurückzuführen ist.

16. Die Nullpunktsenergie

Nach der alten Quantentheorie gilt für die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators $E_v = v h \nu$. Träfe dies zu, dann wäre das niedrigste Energieniveau das mit $v = 0$, es hätte daher die Energie 0. In diesem Zustand befände sich eine Molekel in völliger Ruhe, also im Minimum ihrer Potentialkurve (Abb. 4.15, S. 170). Die Unschärferelation erlaubt einen solchen Zustand mit völlig definierten Raumkoordinaten und ebenso definiertem Impuls nicht (letzterer wäre hier null). Eine Konsequenz hiervon ist, daß wir immer dann eine *Nullpunktsenergie* finden, wenn ein Teilchen sich nicht in einem unendlichen Raum bewegen kann (unendlich ausgedehnte Materiewelle), sondern auf einen bestimmten Raum beschränkt ist (stehende Welle). Die quantenmechanische Behandlung eines harmonischen Oszillators liefert für dessen Energie die folgende Beziehung:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h \nu \quad [13.46]$$

Für den Grundzustand ist $v = 0$; hier haben wir also immer noch eine Nullpunktsenergie des Oszillators von

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu \quad [13.47]$$

Diesen Betrag müssen wir dem nach der PLANCKschen Gleichung [13.32] berechneten Betrag für die mittlere Energie eines Oszillators hinzurechnen.

17. Wellenmechanik, die SCHRÖDINGER-Gleichung

Im Jahre 1926 entdeckten ERWIN SCHRÖDINGER und WERNER HEISENBERG unabhängig voneinander die grundlegenden Prinzipien für eine neue Art von Mechanik, mit deren mathematischem Rüstzeug die Dualität von Welle und Koruskel, Energie und Materie, behandelt werden konnte. Schrödinger nannte seinen Formalismus die *Wellenmechanik*, Heisenberg den seinen die *Matrizenmechanik*. Trotz ihres unterschiedlichen mathematischen Formalismus sind die beiden Methoden in ihrem grundlegenden physikalischen Konzept äquivalent. Sie repräsentieren zwei verschiedene Formen der grundlegenden Theorie der *Quantenmechanik*.

Die Mathematik der Schrödingerschen Methode ist dem Chemiker etwas vertrauter, und es ist daher üblich geworden, die Schrödingersche Wellengleichung als Basis für die chemische Anwendung der Quantenmechanik zu benützen. Diese Wellengleichung können wir nicht aus irgendwelchen noch grundlegenden Postulaten ableiten. Sie nimmt in der Quantenmechanik eine Stellung ein wie die der Newtonschen Gleichung $F = m(d^2x/dt^2)$ in der klassischen Mechanik.

Die Fama berichtet, die Theorie der Wellenmechanik sei dem Geist ihres Schöpfers an einem sonnigen Tag am Ostseestrand in der Nähe von Kiel fertig formuliert entsprungen. Das ist natürlich eine Legende, und so wollen wir hier versuchen, die Überlegungen Schrödingers nachzuvollziehen. Die allgemeine Differentialgleichung [13.12] für eine eindimensionale Wellenbewegung lautet:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

Hierin bedeutet $u(x, t)$ die Auslenkung und v die Geschwindigkeit. Zur Separierung der Variablen schreiben wir $u(x, t) = w(x)e^{2\pi i \nu t}$ ([13.19]). Durch Substitution in die ursprüngliche Gleichung erhalten wir als zeitunabhängige Funktion $w(x)$:

$$\frac{d^2 w}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} w = 0 \quad [13.48]$$

Dies ist die zeitunabhängige Wellengleichung.

Um diese Gleichung auch auf *Materiewellen* anwenden zu können, führen wir die DE-BROGLIE-Beziehung auf die folgende Weise ein. Die Gesamtenergie E eines bewegten Teilchens der Masse m ist die Summe aus seiner potentiellen Energie U und seiner kinetischen Energie $p^2/2m$:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U$$

Für den Impuls gilt

$$p = [2m(E - U)]^{1/2}$$

Wenn wir diesen Ausdruck für p in die Beziehung $\lambda = h/p$ einsetzen, erhalten wir

$$\lambda = h[2m(E - U)]^{-1/2}$$

oder (mit $v = v/\lambda$)

$$v^2 = \frac{v^2}{\lambda^2} = 2mv^2(E - U)/h^2$$

Wenn wir dies in [13.48] einsetzen und $w = \psi$, die Amplitude der Materiewelle, setzen, erhalten wir:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \quad [13.49]$$

Dies ist die berühmte Schrödingergleichung für *eine* Dimension. Für ein dreidimensionales System erhält sie die Form (vgl. 14-3):

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \quad [13.50]$$

Der Operator ∇^2 ist in kartesischen Koordinaten folgendermaßen definiert ([10.45]):

$$\nabla^2 := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Die Definition für den *Hamiltonoperator* \hat{H} lautet:

$$\hat{H} := -\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + U$$

Unter Verwendung des Hamiltonoperators gewinnt die Schrödingergleichung die folgende einfache Form:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad [13.51]$$

Die Lösungen dieser Gleichung müssen den besonderen Randbedingungen genügen, die dem jeweiligen System auferlegt sind. Wir haben gesehen, wie die einfache Wellengleichung für eine schwingende Saite einen bestimmten Satz von Lösungen für den stationären Zustand liefert, wenn die Eigenwertbedingung [13.23] erfüllt ist; in genau derselben Weise erhält man Lösungen für die Schrödingergleichung beim Einsetzen bestimmter Werte für die Energie E .

Wenden wir die Schrödingergleichung auf ein Elektron an, so erhalten wir diskrete Energiewerte immer dann, wenn das Elektron sich in einem umgrenzten Raum befindet, also eine stehende Welle bilden muß. Andererseits erhalten wir einen kontinuierlichen Bereich von Werten für E , wenn sich das Elektron frei im Raume bewegt. Die erlaubten Energiewerte nennt man die charakteristischen Werte oder *Eigenwerte* für das jeweilige System. Die entsprechende *Wellenfunktion* nennt man die charakteristische Funktion oder Eigenfunktion.

18. Interpretation der ψ -Funktionen

Die Wellenfunktion ψ ist eine Art von *Amplitudenfunktion*. Bei einer Lichtwelle ist die Lichtintensität oder die Energie des elektromagnetischen Feldes an irgendeinem Punkt proportional dem Quadrat der Wellenamplitude an diesem Punkt. Wir können die Lichtintensität auch durch Lichtquanten ausdrücken; je höher die Lichtintensität an irgendeinem Ort ist, um so mehr Photonen ($h\nu$) treffen an dieser Stelle in der Zeiteinheit auf. (Man spricht ja auch vom »Lichteinfall«.) Dieser Zusammenhang läßt sich endlich auch so ausdrücken, daß mit zunehmender Amplitude einer Lichtwelle auch die Wahrscheinlichkeit zunimmt, ein Photon in dem jeweiligen Bereich zu finden.

Diese letztere Formulierung hat sich für die Interpretation der Eigenfunktionen ψ der Schrödingergleichung als besonders nützlich erwiesen. Man nennt diese Funktionen daher manchmal auch *Wahrscheinlichkeitsamplitudenfunktionen*. Wenn $\psi(x)$ eine Lösung für die Wellengleichung eines Elektrons ist, dann ist die relative Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Bereich zwischen x und $x + dx$ zu finden, $\psi^2(x)dx$.

Da die Funktion ψ eine komplexe Größe sein kann, müssen wir anstelle des Quadrats ψ^2 die allgemeinere Formulierung $\psi\psi^* = |\psi|^2$ verwenden, um zu einem reellen Ausdruck mit physikalischer Bedeutung zu gelangen. Die Größe $\psi\psi^*$ nennt man das Produkt der konjugiert komplexen Funktionen. Wenn z. B. $\psi = e^{-ix}$ ist, dann ist $\psi^* = e^{ix}$. Das Quadrat der Wellenfunktion, ψ^2 , wurde von MAX BORN als die *Wahrscheinlichkeitsdichte* $p(x, y, z)$ für das Auftreten eines Teilchens im Punkt (x, y, z) gedeutet. Bei eindimensionaler Betrachtung ist die tatsächliche Wahrscheinlichkeit, ein Elektron zwischen x und $x + dx$ zu finden:

$$\frac{\psi^2(x)dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2(x)dx}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen im Volumenelement $d\tau$ auftritt, ist entsprechend

$$\frac{|\psi(x, y, z)|^2 d\tau}{\iiint \psi^2(x, y, z) d\tau}$$

In kartesischen Koordinaten ist $d\tau = dx dy dz$. Für jeden Fall, den eines freien Teilchens im

unendlichen Raum ausgenommen, muß die Wellenfunktion quadratisch integrierbar sein, so daß man diese Wahrscheinlichkeit ausrechnen kann.

Die physikalische Erklärung der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte impliziert, daß sie bestimmten mathematischen Bedingungen gehorchen muß. So muß die Funktion $\psi(x)$ für alle physikalisch möglichen Werte von x kontinuierlich und endlich sein und jeweils nur einen einzelnen Wert liefern. Letzteres muß gefordert werden, da die Wahrscheinlichkeit, das Elektron an irgendeinem Punkt x zu finden, einen und nur einen Wert haben kann. Die Funktion kann auch nicht an irgendeinem Punkt ins Unendliche gehen (unendliche Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des Elektrons an eben diesem Punkt), da das Elektron in diesem Falle ja an eben diesen Punkt fixiert wäre, was aber im Widerspruch zu seinen Welleneigenschaften steht. Durch die Forderung der Kontinuität können wir physikalisch vernünftige Lösungen für die Wellengleichung aussuchen.

19. Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung; das freie Teilchen

Am einfachsten ist die Anwendung der Schrödingergleichung auf ein freies Teilchen; hierunter wollen wir ein Teilchen verstehen, das sich in einem potentialfreien Raum bewegt. Für diesen Fall können wir in [13.49] $U = 0$ setzen; die eindimensionale Gleichung erhält dann die folgende Form:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\psi = 0 \quad [13.52]$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie [13.1]; ihre Lösung lautet:

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx \quad [13.53]$$

Hierin ist

$$k = \frac{2\pi}{h} (2mE)^{1/2} \quad [13.54]$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung von sin und cos zu komplexen Exponentialfunktionen können wir [13.53] in folgender Form schreiben:

$$\psi = C e^{ikx} + D e^{-ikx} \quad [13.55]$$

Hierin sind C und D willkürliche Konstanten. Mit $D = 0$ entspricht die Lösung $\psi = C e^{ikx}$ einem Teilchenstrahl, der sich in der positiven x -Richtung bewegt. Wenn $C = 0$ ist, entspricht die Lösung $\psi = D e^{-ikx}$ einem Teilchenstrahl, der sich in der negativen x -Richtung bewegt. Für die de-Broglie-Wellenlänge der Teilchen gilt:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}$$

Der Impuls der Teilchen ist daher:

$$p_x = \frac{\hbar k}{2\pi} \quad \text{oder} \quad = -\frac{\hbar k}{2\pi}$$

Die Summe der beiden Funktionen in [13.53] sowie *entweder* die sin- oder die cos-Funktion in [13.53] stellen eine Überlagerung von zwei Materiewellen dar, die sich in entgegengesetzter Richtung bewegen.

Wir können diesen Beziehungen entnehmen, daß es für ein freies Teilchen keine Beschränkungen in bezug auf die Werte von k gibt. Die Wellenfunktion ψ in [13.55] erfüllt stets die Bedingung, daß sie beschränkt, stetig und eindeutig ist. Die kinetische Energie E eines freien Teilchens kann also jeden positiven Wert besitzen. Dieses Ergebnis entspricht der Beobachtung, daß die Ionisation eines Atoms im Spektrum durch den Beginn eines *Kontinuums* gekennzeichnet ist. Solange das Elektron an das Atom gebunden ist, sind seine Energieniveaus diskret und gequantelt. Sobald das Elektron völlig frei ist, ist seine Energie kontinuierlich und nicht gequantelt.

20. Lösung der Wellengleichung: Das Teilchen im Kasten

Welche Konsequenzen hat es, wenn das Teilchen sich nicht mehr frei bewegen kann, sondern in bestimmten Grenzen »eingesperrt« ist? Bei eindimensional gesetzten Grenzen würde dies bedeuten, daß sich das Teilchen nur zwischen zwei Punkten auf einer geraden Linie bewegen kann. Im dreidimensionalen Fall hätten wir das Problem eines Teilchens, das in einem »Kasten« eingeschlossen ist.

Die Potentialfunktion für den eindimensionalen Fall zeigt Abb. 13.14. Für Werte von x zwischen 0 und a ($0 < x < a$) ist das Teilchen frei ($U = 0$). An den Grenzen trifft es jedoch auf einen unendlich hohen Potentialwall, den es nicht überwinden kann; für $x = 0$ und $x = a$ ist $U = \infty$. Außerhalb des Bereiches $0 < x < a$ ist also die Wellenfunktion $\psi = 0$.

Diese Situation ist ähnlich der einer schwingenden Saite, die wir zu Beginn dieses Kapitels schon diskutiert haben. Das Elektron auf festgesetzte Grenzen zu beschränken ist gleichbedeutend mit dem Fixieren der beiden Enden einer Saite; bei Werten von $x = 0$ und $x = a$ ist also $\psi = 0$. Nur stehende Wellen löschen sich nicht selbst durch Interferenz aus. Dies bedeutet aber eine Restriktion der erlaubten Wellenlängen: Nur wenn die Strecke a ein ganzzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ ist, kann sich eine stehende Welle ausbilden. Es muß also sein:

$$n(\lambda/2) = a$$

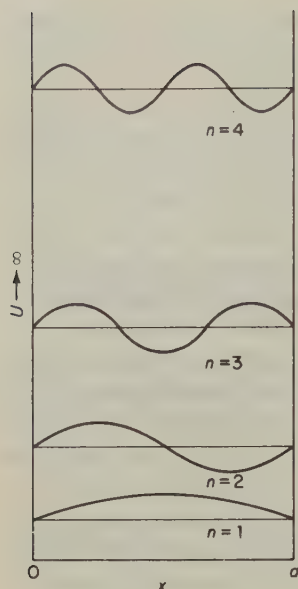


Abb. 13.14 Erlaubte Wellenzustände (stehende Wellen) und Energieniveaus eines Elektrons im eindimensionalen Kasten.

Abb. 13.14 zeigt einige der erlaubten Elektronenwellen, eingezeichnet in das Diagramm der potentiellen Energie.

Die erlaubten Energiewerte, also die *Eigenwerte* der Lösung der Schrödingergleichung, können aus [13.53] erhalten werden. Wenn bei $x = 0$ zugleich auch $\psi = 0$ sein soll, muß die cos-Funktion verschwinden; hierzu muß aber die Konstante $B = 0$ sein. Es ist also

$$\psi = A \sin \frac{2\pi}{h} (2mE)^{1/2} x \quad [13.56]$$

Wenn für $x = a$ ψ gleich null sein soll, muß

$$\sin \frac{2\pi}{h} (2mE)^{1/2} a = 0$$

oder

$$\frac{2\pi}{h} (2mE)^{1/2} a = n\pi \quad \text{sein.} \quad [13.57]$$

Diese Bedingung beschränkt daher die erlaubten Werte von E auf bestimmte diskrete Eigenwerte, für die nach [13.57] gilt:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad [13.58]$$

Abb. 13.14 zeigt die ersten vier dieser Energieniveaus.

Aus [13.58] können zwei wichtige Konsequenzen abgeleitet werden, die für die Energie der Elektronen nicht nur in diesem besonderen Fall, sondern ganz allgemein gelten. Zunächst können wir sehen, daß mit zunehmendem Wert von a die kinetische Energie E_n abnimmt. Unter sonst gleichen Bedingungen gilt also, daß die kinetische Energie des Elektrons um so niedriger ist, je mehr Raum das Elektron zur Verfügung hat. *Je mehr es also in seiner Bewegung lokalisiert ist, um so höher ist seine kinetische Energie.* Bei dieser Gelegenheit erinnern wir uns daran, daß ein System um so stabiler ist, je niedriger seine Energie ist. Eine *Delokalisierung* der Bewegung eines Elektrons kann in Molekeln mit bestimmten Strukturen, vornehmlich bei Kohlenstoffverbindungen mit konjugierten Ketten oder aromatischen Ringen, auftreten; sie führt immer zu einer erhöhten Stabilität der betreffenden Verbindung. Die zweite wichtige Feststellung ist, daß die ganzen Zahlen n typische *Quantenzahlen* darstellen, die sich nun ganz natürlich ergeben und ihre Existenz nicht irgendeiner ad-hoc-Hypothese verdanken. Die physikalische Bedeutung dieser Quantenzahlen ist die *Zahl der Knoten* in der Elektronenwelle. Für $n = 1$ haben wir keine Knoten. Bei $n = 2$ existiert ein Knoten in der Mitte der stehenden Welle; für $n = 3$ haben wir zwei Knoten und so weiter. Der Wert für die Energie der Elektronenwelle steigt mit n^2 an, nimmt also mit der Zahl der Knoten rasch zu. Dies ergeben auch die Lösungen der Schrödinger-Gleichung für andere Systeme.

Wir können die an einem eindimensionalen System erhaltenen Ergebnisse auch auf den Fall eines dreidimensionalen Kastens in der Form eines Parallelepipeds mit den Seiten a, b, c ausdehnen. Überall im Innern des Behälters ist das Potential $U = 0$; die Wände seien undurchdringlich ($U = \infty$). Für diesen Fall hat die Schrödingergleichung [13.50] die folgende Form:

$$\nabla^2 \psi \equiv \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi \quad [13.59]$$

Auch diese Gleichung separieren wir durch die Substitution

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z) \quad [13.60]$$

Hiermit erhalten wir:

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = - \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \quad [13.61]$$

Da diese Gleichung für alle Werte der unabhängigen Variablen x, y und z gültig sein muß, können wir schließen, daß jeder Term auf der linken Seite dieser Beziehung konstant ist. Wir können also schreiben:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\kappa_x^2$$

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\kappa_y^2$$

[13.62]

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\kappa_z^2$$

Hierin ist $\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2 = -8\pi^2 m E \hbar^{-2} := \kappa^2$.

Die Gleichungen in diesem Gleichungssystem ähneln [13.52] für den eindimensionalen Fall, die wir schon gelöst haben. Wir können also schreiben:

$$X(x) = A_x \sin \kappa_x x + B_x \cos \kappa_x x$$

$$Y(y) = A_y \sin \kappa_y y + B_y \cos \kappa_y y$$

[13.63]

$$Z(z) = A_z \sin \kappa_z z + B_z \cos \kappa_z z$$

Die Grenzbedingungen $\psi(x, y, z) = 0$ bei $x = a$, $y = b$ und $z = c$ setzen voraus, daß $X(x) = 0$ bei $x = a$, $Y(y) = 0$ bei $y = b$ und $Z(z) = 0$ bei $z = c$ sei; in diesem Fall verschwinden die cos-Terme und es wird $B_x = B_y = B_z = 0$. Die Grenzbedingung, daß $\psi(x, y, z) = 0$ ist, wann immer $x = 0$ oder a , $y = 0$ oder b und $z = 0$ oder c ist, erfordert, daß

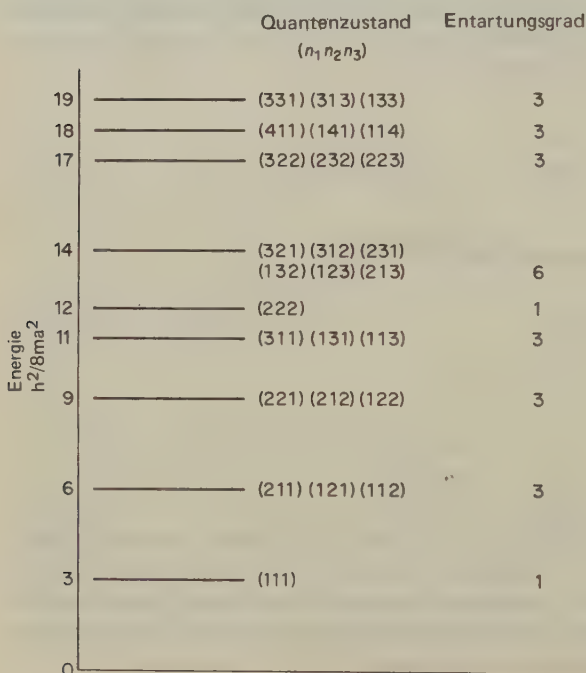


Abb. 13.15
Erlaubte Energieniveaus für
ein Teilchen in einem
würfelförmigen Kasten.

$$\kappa_x = \frac{n_1 \pi}{a}, \quad \kappa_y = \frac{n_2 \pi}{b} \quad \text{und} \quad \kappa_z = \frac{n_3 \pi}{c} \quad \text{ist.} \quad [13.64]$$

Die Lösungen für [13.60] sind also die Eigenfunktionen

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = A \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sin \frac{n_3 \pi z}{c} \quad [13.65]$$

Diese sind durch einen Satz von drei Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 bestimmt. Für die erlaubten Energieniveaus gilt nach [13.62] und [13.64]:

$$E = \frac{h^2 \kappa^2}{8\pi^2 m} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad [13.66]$$

Die Eigenwerte E für das Elektron im begrenzten dreidimensionalen Raum hängen von der Größe der drei ganzzahligen Quantenzahlen n_1, n_2 und n_3 ab.

Die Amplitude A in [13.65] ist durch die Normierungsbedingung festgelegt, wonach die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo in dem umschlossenen Raum zu finden, gleich eins ist:

$$\int_0^c \int_0^b \int_0^a \psi^2(x, y, z) dx dy dz = 1$$

Aus [13.65] erhalten wir damit

$$A = \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2}$$

Wenn der Behälter ein Würfel mit der Kantenlänge a ist, wird aus [13.66]:

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad [13.67]$$

Hier begegnen wir einer wichtigen neuen Tatsache: dem Auftreten von mehr als einer bestimmten Eigenfunktion für ein und denselben Eigenwert der Energie. So entsprechen z. B. die drei Eigenfunktionen

$$\psi_{1,2,1}, \quad \psi_{2,1,1} \quad \text{und} \quad \psi_{1,1,2}$$

verschiedenen Verteilungen im Raum, sie haben aber alle dieselbe Energie

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot 6$$

Von dem Energieniveau E_{211} sagt man, daß es dreifach *entartet* (degeneriert) sei.

Bei jeder statistischen Behandlung der Energieniveaus im System hätte dieses Niveau ein *statistisches Gewicht* von $g_k = 3$.

Abb. 13.15 zeigt einige der Energieniveaus für einen würfelförmigen Kasten der Kantenlänge a ; die Quantenzustände sind mit n_x , n_y und n_z angegeben, der Entartungsgrad beträgt g_k .

21. Durchdringung eines Potentialwalls

Das Modell eines Teilchens in einem ein- oder dreidimensionalen Kasten gibt dem Teilchen durch die Randbedingungen keine Möglichkeit des Entkommens. Der Kasten war also eine perfekte Falle, da das Potential U an den Begrenzungen definitionsgemäß gegen ∞ ging.

Wir wollen uns nun wieder einer eindimensionalen Materiewelle zuwenden, bei der jedoch der Potentialwall nicht unendlich hoch sein, sondern eine bestimmte

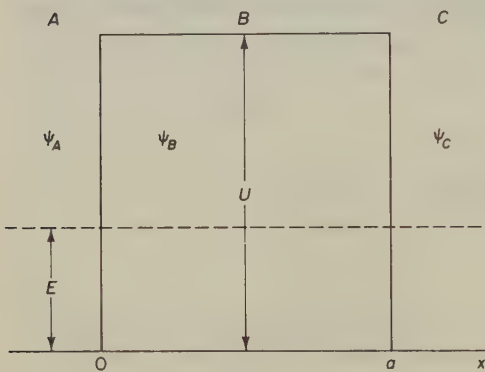


Abb. 13.16 Schematische Darstellung einer Elektronenwelle der kinetischen Energie E , die auf einen quadratischen Potentialwall der Höhe $U > E$ und der Breite a trifft.

Höhe U und eine Breite a haben soll. Abb. 13.16 verdeutlicht diese Situation. Wir nehmen an, daß ein Teilchen, z. B. ein Elektron, von links mit einer bestimmten kinetischen Energie $E < U$ ankommt und auf den Potentialwall trifft. In der klassischen Mechanik ist das Ergebnis dieses Vorgangs einfach und sicher. Das Elektron würde einen elastischen Zusammenstoß mit der Wand erfahren und in die negative x -Richtung zurückgeworfen werden. Solange $E < U$ ist, wäre die Wahrscheinlichkeit für ein Entkommen des Elektrons durch den Wall hindurch oder über ihn hinweg gleich null. Das quantenmechanische Ergebnis ist geradezu erstaunlich verschieden von dem der klassischen Mechanik. Es besagt, daß für das Elektron stets eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür besteht, den Potentialwall zu durchqueren und auch jenseits des Punktes $x = a$ auf seinem Weg in der positiven x -Richtung weiterzuwandern, – ausgenommen den Grenzfall, daß der Potentialwall unendlich hoch oder unendlich dick ist. Dieses Phänomen wird der *Tunneleffekt* genannt.

Um zu diesem Resultat zu gelangen, schreiben wir die Schrödingergleichung zunächst in der folgenden Form:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi$$

Hierin sei $U = 0$, ausgenommen für $0 \leq x \leq a$. Wir wollen nun die Lösung dieser Gleichung für einen Bereich A (links von der Barriere), einen Bereich B (in der Barriere) und einen Bereich C (rechts von der Barriere) betrachten. Im Bereich A haben wir eine einfallende und eine reflektierte Welle; hierfür können wir nach [13.55] schreiben:

$$\psi_A = A_1 e^{i\kappa_1 x} + B_1 e^{-i\kappa_1 x} \quad [13.68]$$

Hierin ist $\kappa_1^2 = 8\pi^2 mE/h^2$. Im Bereich B , wo $E < U$ ist, würde die der Größe κ_1 in [13.68] entsprechende Konstante eine imaginäre Zahl sein; es ist daher gebräuchlich, sie folgendermaßen zu definieren:

$$\kappa_2^2 := 8\pi^2 m(U - E)/h^2$$

Die Lösung schreibt man dann in der folgenden Weise:

$$\psi_B = A_2 e^{\kappa_2 x} + B_2 e^{-\kappa_2 x} \quad [13.69]$$

Im Bereich C gibt es nur eine imaginäre Wellenfunktion mit

$$\psi_C = A_3 e^{i\kappa_1 x} \quad [13.70]$$

Unser Problem besteht nun darin, diese Gleichungen so zusammenzufügen, daß wieder eine kontinuierliche Beziehung entsteht; nach unseren grundlegenden Voraussetzungen für eine erlaubte Wellenfunktion müssen die Funktion ψ und ebenso ihre erste Ableitung kontinuierlich sein. Es ist daher

$$\begin{aligned} \text{bei } x = 0: \quad \psi_A &= \psi_B \quad \text{und} \quad (d\psi_A/dx) = (d\psi_B/dx) \\ \text{bei } x = a: \quad \psi_B &= \psi_C \quad \text{und} \quad (d\psi_B/dx) = (d\psi_C/dx) \end{aligned} \quad [13.71]$$

Dies sind vier unabhängige Bedingungen, so daß wir in [13.67] alle willkürlichen Konstanten bis auf eine bestimmen können; diese eine finden wir dann aus einer Normierungsbedingung. Wir benutzen nun die vier Gleichungen [13.68] bis [13.71], um die vier Konstanten A_1 , B_1 , A_2 und B_2 durch eine fünfte A_3 auszudrücken; das Ergebnis hiervon ist:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= e^{ik_1 a} \left[\cosh \kappa_2 a + \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} - \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right) \sinh \kappa_2 a \right] \cdot A_3 \\
 B_1 &= -\frac{i}{2} e^{ik_1 a} \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} + \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right) \sinh \kappa_2 a \cdot A_3 \\
 A_2 &= \frac{1}{2} e^{ik_1 a} e^{-\kappa_2 a} \left(1 + \frac{i\kappa_1}{\kappa_2} \right) \cdot A_3 \\
 B_2 &= \frac{1}{2} e^{ik_1 a} e^{\kappa_2 a} \left(1 - \frac{i\kappa_1}{\kappa_2} \right) \cdot A_3
 \end{aligned}
 \tag{13.72}$$

$\cosh \hat{=}$ *cosinus hyperbolicus*
 $\sinh \hat{=}$ *sinus hyperbolicus*

Da die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem bestimmten Bereich zu finden, proportional dem Amplitudenquadrat der Wellenfunktion ist, können wir die Wahrscheinlichkeit, mit der das Elektron die Barriere durchtunnelt, durch Berechnung der Größe

$$D = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 \tag{13.73}$$

bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit für diese Durchquerung des Potentialwalls ist also gegeben durch das Quadrat des absoluten Wertes des Quotienten aus der Amplitude der auf den Potentialwall treffenden Elektronenwelle und der Amplitude der Elektronenwelle, die die Barriere durchsetzt. Aus dem Gleichungssystem [13.72] erhalten wir als Lösung für [13.73]:

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} + \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right)^2 \sinh^2 \kappa_2 a} \tag{13.74}$$

Hiernach gibt es tatsächlich eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Durchquerung der Barriere (Tunneleffekt). Wir erinnern uns, daß für den Sinus hyperbolicus gilt:

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

Mit dieser Beziehung können wir eine Näherungsform von [13.74] erhalten, wenn $\kappa_2 a \gg 1$ und daher $\sinh \kappa_2 a \approx e^{\kappa_2 a}/2$ ist. Es ist also näherungsweise:

$$D = \left[\frac{4}{\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \right) + \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right)} \right]^2 e^{-2\kappa_2 a} \tag{13.75}$$

Aus dieser Beziehung geht hervor, daß für $a \rightarrow \infty$ oder $(U - E) \rightarrow \infty$ zugleich $D \rightarrow 0$ strebt; die Barriere ist also völlig undurchdringlich wie für den Fall eines Teilchens in einem abgeschlossenen Kasten. Als ein Beispiel für [13.75] wollen wir einen Fall betrachten, bei dem die Barriere 1 nm dick und um 1,0 eV höher ist als die Energie des einfallenden Elektrons, das selbst eine Energie von 1 eV haben soll. Dann ist

$$\frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \left(\frac{U - E}{E} \right)^{1/2} = (1)^{1/2} = 1$$

$$D = \left(\frac{4}{1^{1/2} + 1^{1/2}} \right)^2 \cdot e^{-2 \cdot 5,1} = 1,5 \cdot 10^{-4}$$

Unter diesen Bedingungen besteht also für das Elektron eine Wahrscheinlichkeit von $1,5 \cdot 10^{-4}$ für die Durchdringung des Potentialwalls.

Bei vielen wichtigen Phänomenen spielt der Tunneleffekt eine Rolle. Ein alltägliches Beispiel haben wir beim Schließen eines elektrischen Stromkreises, wenn wir zwei metallische Leiter miteinander verbinden. Die Elektronen fließen über die Kontaktstelle, obwohl die Drähte mit einer dünnen, isolierenden Oxidschicht überzogen sind. Die Elektronen tunneln durch eine solche Barriere ohne weiteres hindurch; sie brauchen also nicht den Potentialberg zu übersteigen.

Bei vielen Elektrodenvorgängen tunneln die Elektronen durch Potentialwälle an der Elektrodenoberfläche. Das in Abb. 12.13 gegebene Bild einer Elektronenübertragung über einen Berg der potentiellen Energie hinweg gibt also nicht immer die wirkliche Situation wieder. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs über einen Aktivierungsberg der Höhe E_a wäre proportional dem Boltzmannschen Faktor, $\exp(-E_a/kT)$.

Die klassische Wahrscheinlichkeit für die Überwindung der auf S. 726 beschriebenen Barriere von 1,0 eV wäre etwa $5 \cdot 10^{-12}$. Andererseits beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen durch eine solche Barriere tunnelt, nach unserer obigen Rechnung etwa $1,5 \cdot 10^{-4}$. Der Tunneleffekt ist also von ganz grundlegender Bedeutung für solche Elektronenübertragungsreaktionen. Für die meisten Ionenübertragungen kann er vernachlässigt werden, da die Masse eines Ions etwa 10^5 mal größer ist als die eines Elektrons. Bei Protonen kann dieser Effekt jedoch von Bedeutung sein, wie die hohe Beweglichkeit von Protonen in bestimmten Systemen zeigt.

Dies hat zu eingehenden Untersuchungen über den Anteil des Tunneleffekts bei thermischen Reaktionen mit Protonen oder Wasserstoffatomen geführt. Die notwendig werdende Korrektur der klassischen Theorie der Reaktionskinetik für diesen speziellen quantenmechanischen Effekt ist oft beträchtlich. Eine Probe aufs Exempel läßt sich durch Substitution des Wasserstoffs durch Deuterium machen. Hierbei geht ein Massenfaktor von $\sqrt{2}$ in die Konstanten κ_2 der Theorie ein, und es ist ein ungewöhnlich großer Isotopeneffekt zu beobachten. H-Atome können also oft durch Barrieren hindurch tunneln, die D-Atome nur selten durchdringen können.

14. Kapitel

Quantenmechanik und Atomstruktur

Here is this quite beautiful theory, perhaps one of the most perfect, most accurate, and most lovely that man has discovered. We have external proof, but above all internal proof, that it has only a finite range, that it does not describe everything that it pretends to describe. The range is enormous, but internally the theory is telling us, „Do not take me absolutely or seriously. I have some relation to a world that you are not talking about when you are talking about me.“

J. ROBERT OPPENHEIMER (1957)

Im letzten Kapitel hatten wir gezeigt, welche Entwicklungen in der Geschichte der Wissenschaft zur Aufstellung der Quantenmechanik geführt haben. Diese Theorie wurde auf Systeme angewandt, die einige der wichtigen Konsequenzen der Welleneigenschaften von Elektronen zeigen konnten. In diesem Kapitel wollen wir die Mindestzahl grundlegender Postulate aufstellen, die wir für die Formulierung der Quantenmechanik brauchen. Diese werden wir dann auf die wenigen Probleme anwenden, die genaue analytische Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung ermöglichen. Schließlich werden wir Methoden diskutieren, die zwar nur Näherungslösungen darstellen, sich aber auf eine Vielzahl chemischer Probleme anwenden lassen, erstaunlich oft mit großer Genauigkeit.

1. Postulate der Quantenmechanik

Das mathematische Gerüst der Quantenmechanik beruht auf einigen Postulaten. Unter einem wissenschaftlichen Postulat verstehen wir einen Satz, den wir zwar nicht beweisen können und der auch nicht unmittelbar einsichtig zu sein braucht, von dem wir aber quantitative Beziehungen ableiten können, die in Übereinstimmung mit den Ergebnissen physikalischer Beobachtungen stehen.

Aus Gründen der Einfachheit und Verständlichkeit wollen wir die quantenmechanischen Postulate zunächst für spinfreie Teilchen aufstellen und erst später durch weitere Postulate ergänzen, die sich auf die grundlegende Eigenschaft des Spins beziehen. Auf diese Weise verlieren wir zwar etwas von der Eleganz der auf Postulaten ruhenden Formulierung; bei einer ersten Diskussion unseres Gegenstandes scheint diese Methode jedoch die größeren Vorzüge zu besitzen.

Getreu dieser Maxime stellen wir also die Postulate für eine logische Entwicklung der Quantenmechanik zunächst für ein einzelnes Teilchen ohne Spin auf. Die an-

schließende Verallgemeinerung für Systeme aus zwei oder mehr Teilchen ist dann folgerichtig. Ebenso werden wir unsere Postulate zunächst für ein eindimensionales System (ein Freiheitsgrad) aufstellen, das durch eine Koordinate x gekennzeichnet ist. Die Ausdehnung auf ein dreidimensionales System ist dann nicht schwierig. Wir beginnen also mit dem

I. Postulat:

Der physikalische *Zustand* eines Teilchens zur Zeit t wird so vollständig wie möglich durch eine komplexe Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ beschrieben.

II. Postulat:

Die Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ und ihre erste und zweite Ableitung $\partial\Psi(x, t)/\partial x$ und $\partial^2\Psi(x, t)/\partial x^2$ müssen stetig, endlich und eindeutig für alle Werte von x sein.

III. Postulat:

Jede Größe, die *physikalisch beobachtbar* ist, kann in der Quantenmechanik durch einen HERMITE-Operator wiedergegeben werden. Dieser ist ein linearer Operator \hat{F} , der für ein beliebiges Paar von Funktionen ψ_1 und ψ_2 , die physikalische Zustände des Teilchens repräsentieren, die folgende Bedingung erfüllt:

$$\int \psi_1^* \hat{F} \psi_2 dx = \int \psi_2 (\hat{F} \psi_1)^* dx \quad [14.1]$$

IV. Postulat:

Zulässige Resultate, die sich bei der Beobachtung einer Größe ergeben, die durch den Hermite-Operator \hat{F} repräsentiert wird, sind jene mit den Eigenwerten f_i von \hat{F} ; hierbei ist

$$\hat{F} \psi_i = f_i \psi_i$$

Wenn ψ_i eine Eigenfunktion von \hat{F} mit dem Eigenwert f_i ist, dann liefert eine Messung von F mit Sicherheit den Wert f_i .

V. Postulat:

Der Mittelwert oder *Erwartungswert* $\langle F \rangle$ irgendeiner beobachtbaren Größe F , die zu einem Operator \hat{F} gehört, läßt sich aus der folgenden Formel berechnen:

$$\bar{F} \equiv \langle F \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{F} \psi dx \quad [14.2]$$

Bei dieser Formulierung wird vorausgesetzt, daß die Wellenfunktion *normiert* ist:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1 \quad [14.3]$$

Hierin ist ψ^* die konjugiert komplexe Form von ψ , die man durch Substitution von i durch $-i$ erhält, wann immer i in der ψ -Funktion auftritt*.

VI. Postulat:

Ein quantenmechanischer Operator, der zu einer physikalischen Größe gehört, läßt sich dadurch konstruieren, daß man den klassischen Ausdruck mit den Variablen x, p_x, t und E schreibt und diesen Ausdruck dann mit Hilfe der folgenden Regeln in einen Operator verwandelt:

Klassische Variable	Quantenmechanischer Operator	Ausdruck für den Operator	Operation
x	\hat{x}	x	mit x multiplizieren
p_x	\hat{p}_x	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$	nach x ableiten und diese Ableitung mit \hbar/i multiplizieren
t	\hat{t}	t	mit t multiplizieren
E	\hat{E}	$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$	nach t ableiten und mit $-\hbar/i$ multiplizieren

VII. Postulat:

Die Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}(x, t)\psi(x, t) = \frac{i\hbar \partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad [14.4]$$

Hierin ist \hat{H} der HAMILTON-Operator.

* In der Quantenmechanik ist die gleichzeitige Verwendung einer Reihe bestimmter klassischer Korpuskulargrößen (z. B. p_x und x) nicht möglich, da diese Größen nicht gleichzeitig beobachtbar sind (HEISENBERG'sche Unschärferelation). Es müssen daher Darstellungen, die die Gesamtheit der Teilchen durch deren Koordinaten x, y, z oder beliebige Funktionen $F(x, y, z)$ von ihnen, z. B. die potentielle Energie $U(x, y, z)$, beschreiben (Koordinatendarstellung), von solchen unterschieden werden, bei denen die Impulse die Basis der Darstellung bilden (Impulsdarstellung). In diesem Kapitel wird durchweg die Koordinatendarstellung verwendet.

Hierbei wird die Wellenfunktion also als Funktion der Teilchenkoordinaten aufgefaßt. Der Operator der Koordinaten x ist die Zahl x selbst. Wenn man die Aussage der Funktion $F(x, y, z)$ über die Teilchenkoordinaten als Operator ausübt, so reduziert sie sich einfach auf eine Multiplikation von $F(x, y, z)$ mit $\psi(x, y, z)$. An dieser Stelle ist ein Hinweis zur Nomenklatur angebracht: Wir wollen im folgenden die zuletzt beschriebenen Operatoren nicht mehr als solche kennzeichnen, da dies zu einer unnötigen Komplizierung der Gleichungen führen würde.

Eine Normierung ist notwendig, um ψ als Wahrscheinlichkeitsamplitude interpretieren zu können (13–18). Das Integral der Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des Teilchens zwischen x und $x + dx$ (gebildet über den ganzen Raum) muß gleich eins sein: Das Teilchen muß sich notwendigerweise *irgendwo* aufhalten. Bei Problemen der Streuung sind die Wellenfunktionen jedoch nicht quadratisch integrierbar, und man hat es mit einem *Wahrscheinlichkeitsfluß* zu tun, der, im Gegensatz zu der divergierenden Wahrscheinlichkeit selbst, endlich ist.

Diesen Operator erhält man aus der klassischen Hamiltonbeziehung (formuliert in kartesischen Koordinaten) mit Hilfe der im VI. Postulat gegebenen Korrespondenzregel. Für den Fall eines Teilchens, das nur konservativen Kraftfeldern unterworfen ist, ergibt sich die klassische Hamiltonbeziehung als Summe der Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie des Teilchens:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + U(x, t)$$

Nach dem VI. Postulat erhalten wir daher:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x, t) \quad [14.5]$$

Durch Substitution der obigen Beziehung für \hat{H} in [14.4] erhalten wir die eindimensionale, zeitabhängige Schrödingergleichung.

2. Diskussion der Operatoren

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die Postulate der Quantenmechanik so kurz wie möglich dargestellt. Zu einer Vertiefung des Verständnisses müssen wir uns noch etwas eingehender mit den Größen befassen, die in diesen Postulaten auftreten.

Die Anwendung von *Operatoren* ist grundlegend für die Quantenmechanik. Man könnte die Schrödingergleichung zwar auch noch in anderer Weise ausdrücken; am einfachsten ist jedoch die unter Verwendung von Operatoren. Wie der Name ausdrückt, ist ein Operator die Beschreibung einer mathematischen Operation, die man auf eine bestimmte Funktion anwendet, um damit eine neue Funktion zu erhalten; die ursprüngliche Funktion nennt man den *Operanden*. In dem Ausdruck $\frac{d}{dx} f(x)$, zum Beispiel, ist der Operator $\frac{d}{dx}$ und der Operand $f(x)$. Mit $f(x) = x^2$ wird

$$\frac{d}{dx} f(x) = \frac{d}{dx} x^2 = 2x$$

In dem Ausdruck $x \cdot f(x)$ können wir x als Operator auffassen, der uns sagt, wir sollen $f(x)$ mit x multiplizieren. Das Produkt von zwei Operatoren \hat{O}_1 und \hat{O}_2 schreiben wir dann $\hat{O} = \hat{O}_1 \hat{O}_2$. Das Operatorprodukt sagt uns, daß wir zunächst die Operation \hat{O}_2 am Operanden und am Resultat dieser Operation dann die Operation \hat{O}_1 durchführen sollen. Es sei z. B.

$$\hat{O}_2 = \frac{d}{dx}, \quad \hat{O}_1 = x \quad \text{und} \quad f(x) = x^2$$

Dann ist

$$\hat{O}_1 \hat{O}_2 f(x) = x \frac{d}{dx} x^2 = 2x^2$$

Wenn wir die Operationen umgekehrt durchführen würden, erhielten wir:

$$\hat{O}_2 \hat{O}_1 f(x) = \frac{d}{dx} x \cdot x^2 = 3x^2$$

Die sehr wichtige Konsequenz ist also, daß in diesem Fall $\hat{O}_2 \hat{O}_1 \neq \hat{O}_1 \hat{O}_2$. Diese Operatoren *kommutieren* nicht; das Ergebnis hängt also davon ab, in welcher Reihenfolge die Operationen durchgeführt werden. Es gibt auch kommutierende Paare von Operatoren.

Von einem Operator \hat{O} sagt man, er sei *linear*, wenn für irgendein Paar von Funktionen f und g die folgende Beziehung gilt:

$$\hat{O}(\lambda f + \mu g) = \lambda(\hat{O}f) + \mu(\hat{O}g) \quad [14.6]$$

Hierin sind λ und μ willkürliche, entweder komplexe oder reelle Zahlen. d^2/dx^2 ist z. B. ein linearer Operator; ein Operator \hat{Q} , der die Anweisung erteilt: »Quadriere die folgende Funktion«, wäre nichtlinear.

Wenn wir physikalische Größen mit linearen Operatoren in Verbindung bringen, muß der durch [14.2] gegebene Erwartungswert dieser Größe notwendigerweise real sein; wir messen ihn ja mit irgendeiner physikalischen Apparatur. Soll $\langle F \rangle$ reell sein, dann muß dieser Erwartungswert gleich seiner konjugiertkomplexen Form sein: $\langle F \rangle = \langle F \rangle^*$. Die konjugiertkomplexe Form von $\langle F \rangle$ erhält man definitionsgemäß, indem man die konjugiertkomplexe Funktion für jeden Teil des Integrals in [14.2] bildet:

$$\langle F \rangle = \langle F \rangle^* = \int_{-\infty}^{\infty} \psi \hat{F}^* \psi^* dx \quad [14.7]$$

Aus [14.2] und [14.7] erhalten wir daher:

$$\langle F \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{F} \psi dx = \langle F \rangle^* = \int_{-\infty}^{\infty} \psi (\hat{F} \psi)^* dx \quad [14.8]$$

Aus der Definition eines HERMITE-Operators [14.1] sehen wir, daß \hat{F} in [14.8] ebenfalls ein Hermite-Operator ist. Dies ist eine hinreichende Bedingung dafür, daß der Erwartungswert $\langle F \rangle$ real ist.

Wir können z. B. zeigen, daß auch der Operator \hat{p}_x diese Voraussetzung erfüllt. Es ist

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi dx$$

Durch partielles Integrieren ($\int u dv = uv - \int v du$) erhalten wir:

$$\langle p_x \rangle = \frac{\hbar}{i} \psi^* \psi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* dx$$

Da bei $\pm\infty$ die Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi^* \psi \rightarrow 0$ geht und damit der erste Term verschwindet, können wir sehen, daß $\langle p_x \rangle$ gleich seiner konjugiertkomplexen Form und \hat{p}_x daher ein Hermite-Operator ist.

Wenn eine Funktion f und ein Operator \hat{O} in folgender Beziehung zueinander stehen (c = ganzzahliger Wert):

$$\hat{O}f = cf \quad [14.9]$$

dann nennen wir f die *Eigenfunktion* des Operators \hat{O} und c den *Eigenwert* des Operators \hat{O} . (Bei Hermite-Operatoren müssen die Eigenwerte c reelle Zahlen sein.) Die Begriffe Eigenfunktion und Eigenwert haben wir im vorhergehenden Kapitel im Zusammenhang mit den Lösungen von Differentialgleichungen mit Randbedingungen eingeführt. Wenn \hat{O} ein differentieller Operator ist, dann ist [14.9] ein Ausdruck für die Differentialgleichung in der Form eines Operators. Das Problem, die Eigenfunktionen und Eigenwerte in [14.9] zu finden, ist mathematisch äquivalent der Lösung der Differentialgleichung und des Grenzwertproblems.

3. Erweiterung auf drei Dimensionen

Die Postulate der Quantenmechanik wurden für ein einzelnes Teilchen aufgestellt, das sich nur in einer Dimension bewegen kann, also nur einen Freiheitsgrad besitzt. Bei der Erweiterung auf drei Dimensionen wird die Funktion $\Psi(x, t)$ zur Funktion $\Psi(x, y, z, t)$; für den HAMILTON-Operator gilt dann die folgende Beziehung:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z, t)$$

Dem hier auftretenden LAPLACE-Operator $\nabla^2 := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ sind wir schon früher in der elektrostatischen Theorie begegnet (S. 542); man liest ihn gewöhnlich als »Nabla-Quadrat«.

Für die dreidimensionale Schrödingergleichung gilt nun:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(x, y, z, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad [14.10]$$

Wenn das Potential U zeitunabhängig ist, können wir die Variablen in dieser Gleichung leicht separieren:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-iEt/\hbar}$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung erhält dann die folgende Form:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi \quad [14.11]$$

oder

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad [14.12]$$

Die Separationskonstante E in dieser Beziehung kann, als eine Konsequenz des IV. Postulats, als stationärer Energiewert für das System interpretiert werden. [14.12] hat die Form von [14.9], so daß ψ eine Eigenfunktion, \hat{H} ein Hermite-Operator und E ein Eigenwert des Systems sind. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts betrachten wir Lösungen von [14.12] für zeitfreie Eigenfunktionen ψ . Im 16. Kapitel werden wir jedoch zur zeitabhängigen Wellengleichung [14.10] zurückkehren, um das Problem der Geschwindigkeit des Überganges zwischen stationären Zuständen zu lösen.

4. Der harmonische Oszillator

Durch eine geeignete Transformation der Variablen lassen sich alle Probleme, die nach genauen Lösungen der Schrödingergleichung verlangen, auf dasselbe mathematische Problem reduzieren. Von der physikalischen Theorie her gesehen ist es jedoch lehrreicher, jedes Problem getrennt zu behandeln. Die lösbaren Probleme sind: der harmonische Oszillator, der starre Rotator, das Wasserstoffatom (Bewegung eines Teilchens in einem COULOMBSchen Kraftfeld), das Wasserstoffmolekellion H_2^+ (Bewegung eines Teilchens in den überlagerten Coulombschen Feldern zweier Kerne). Außerdem gibt es noch einige andere spezielle Potentialfunktionen, die einer exakten Lösung zugänglich sind.

Das Problem des eindimensionalen, harmonischen Oszillators ist besonders interessant, da es einerseits hinreichend schwierig ist, um ein Beispiel für die meisten interessanten Details abzugeben, andererseits aber einfach genug ist, um eine vollständige Behandlung des mathematischen Problems zu erlauben.

Der lineare harmonische Oszillator stellt das einfachste Modell für die schwingende zweiatomige Molekel dar. Darüber hinaus läßt sich durch geeignete Wahl der Koordinaten (Normalkoordinaten) die Bewegung eines beliebigen Teilchensystems, das kleine Schwingungen vollführt, auf die Bewegung einer Gesamtheit unabhängiger Oszillatoren zurückführen. Eine Schwingung wird dann als harmonisch be-

zeichnet, wenn die rücktreibende Kraft stets der Auslenkung aus der Ruhelage proportional ist (HOOKEsches Gesetz). Es muß beachtet werden, daß es sich bei der Vorstellung einer harmonischen mechanischen Schwingung um eine Idealisierung handelt, da ja bei diesem Modell die Kraft mit unendlicher Entfernung von der Ruhelage unendlich groß wird. In allen realen Fällen strebt hingegen die Wechselwirkungskraft für größer werdende Amplitudenwerte gegen null. Für kleine Schwingungsamplituden ist die Vorstellung eines harmonischen Oszillators jedoch durchaus gerechtfertigt.

Für die potentielle Energie in Abhängigkeit von der Auslenkung gilt (vgl. S.169):

$$U(x) = \frac{1}{2} f x^2$$

Für die Kraftkonstante f gilt nach [13.3]:

$$f = 4\pi^2 \mu \nu_0^2 \quad [14.13]$$

Hierin sind μ die reduzierte Masse und ν_0 die Grundschwingungsfrequenz. Hiermit erhält die Schrödingergleichung [14.11] die folgende Form:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad [14.14]$$

Zur Vereinfachung der Rechenoperationen führen wir die folgenden neuen Parameter ein:

$$\alpha^4 = \frac{\hbar^2}{\kappa \mu} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{2\alpha^2 \mu E}{\hbar^2} \quad [14.15]$$

Durch Einsetzen in [14.14] erhalten wir:

$$\alpha^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left(\varepsilon - \frac{x^2}{\alpha^2} \right) \psi = 0 \quad [14.16]$$

Anschließend transformieren wir die unabhängige Variable x in eine neue Variable y :

$$x = \alpha y$$

Wir nutzen nun die Tatsache aus, daß der Operator

$$\frac{d^2}{dx^2} = \alpha^{-2} \frac{d^2}{dy^2}$$

ist; hiermit erhalten wir:

$$\frac{d^2 \psi}{dy^2} + (\varepsilon - y^2) \psi = 0 \quad [14.17]$$

Dies ist ein Beispiel für eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung. Die Lösung solcher Gleichungen ist mit interessanten mathematischen Problemen verknüpft. Die theoretische Diskussion beruht auf der Zahl und der Art *singulärer Punkte* der jeweiligen Funktion. Ein singulärer Punkt ist jeder Punkt, der nicht ein *regulärer Punkt* ist. In der Funktion [14.17] ist z. B. ein regulärer Punkt $y = y_1$ jeder Punkt, für den ψ und $d\psi/dy$ jedes Paar von Werten annehmen kann, ohne daß $d^2\psi/dy^2$ unendlich wird. Eine wichtige Eigenschaft linearer Differentialgleichungen ist, daß ihre singulären Punkte fixiert sind. Die Theorie zeigt dann, daß an irgendeinem regulären Punkt oder in seiner Nähe die allgemeine Lösung der Gleichung als Exponentialreihe für diesen Punkt geschrieben werden kann; dessen Konvergenzradius ist dann der Abstand zur nächsten Singularität.

In [14.17] ist $y = \infty$ ein singulärer Punkt, da wir der Größe ψ bei $y = \infty$ nicht einen beliebigen Wert geben und zugleich fordern können, daß $d^2\psi/dy^2$ nicht nach ∞ geht. In der Tat müssen wir fordern, daß bei $y = \infty$ zugleich $\psi = 0$ ist. Wir wählen daher eine Funktion, mit der ψ diese Bedingung bei $y = \pm\infty$ erfüllt, und multiplizieren diese Funktion mit einer Exponentialreihe, mit der wir die Gleichung im Bereich $-\infty < y < \infty$ lösen können.

Wird y sehr groß, dann reduziert sich [14.17] zu

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} - y^2\psi = 0 \quad [14.18]$$

Für $y \rightarrow \pm\infty$ hat die obige Beziehung die asymptotische Lösung

$$\psi = e^{\pm y^2/2} \quad [14.19]$$

Da mit einem positiven Exponentialausdruck kein vernünftiges Ergebnis herauskommt, versuchen wir eine Lösung der ursprünglichen Gleichung [14.17] zu finden, die die folgende Form hat:

$$\psi = \mathcal{H}(y)e^{-y^2/2} \quad [14.20]$$

Setzen wir diesen Ausdruck für ψ in [14.17] ein, erhalten wir für die Differentialgleichung, die durch die Funktion $\mathcal{H}(y)$ befriedigt werden muß:

$$\frac{d^2\mathcal{H}}{dy^2} - 2y\frac{d\mathcal{H}}{dy} + (\varepsilon - 1)\mathcal{H} = 0 \quad [14.21]$$

Für diese Gleichung ist $y = 0$ ein regulärer Punkt, so daß wir die Funktion $\mathcal{H}(y)$ als Exponentialreihe in y ausdrücken können:

$$\mathcal{H}(y) = \sum_v a_v y^v \equiv a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots \quad [14.22]$$

Hieraus erhalten wir:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dy} = \sum_v v a_v y^{v-1} \equiv a_1 + 2a_2 y + 3a_3 y + \dots$$

und

$$\frac{d^2 \mathcal{H}}{dy^2} = \sum_v v(v-1) a_v y^{v-2} = 1 \cdot 2 a_2 + 2 \cdot 3 a_3 y + \dots$$

Wenn wir diese Beziehungen und [14.22] in [14.21] einsetzen und in der Reihenfolge zunehmender Potenzen von y ordnen, dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} & [1 \cdot 2 a_2 + (\varepsilon - 1) a_0] + [2 \cdot 3 a_3 + (\varepsilon - 1 - 2) a_1] y \\ & + [3 \cdot 4 a_4 + (\varepsilon - 1 - 2 \cdot 2) a_2] y^2 + \dots = 0 \end{aligned}$$

Soll diese Reihe für alle Werte von y verschwinden, dann muß jeder einzelne Term für sich alleine verschwinden; wir können ja y als einer unabhängigen Variablen jeden beliebigen Wert beordnen. Es muß also sein:

$$\begin{aligned} v=0 & \quad 1 \cdot 2 a_2 + (\varepsilon - 1) a_0 = 0 \\ v=1 & \quad 2 \cdot 3 a_3 + (\varepsilon - 1 - 2) a_1 = 0 \\ v=2 & \quad 3 \cdot 4 a_4 + (\varepsilon - 1 - 2 \cdot 2) a_2 = 0 \\ v=3 & \quad 4 \cdot 5 a_5 + (\varepsilon - 1 - 2 \cdot 3) a_3 = 0 \text{ usw.} \end{aligned}$$

Dieser Satz von Bedingungen gehorcht der allgemeinen Regel, daß für den v -ten Koeffizienten von y^v

$$(v+1)(v+2) a_{v+2} + (\varepsilon - 1 - 2v) a_v = 0$$

oder

$$a_{v+2} = - \frac{\varepsilon - 2v - 1}{(v+1)(v+2)} a_v \quad [14.23]$$

ist. Dieser Ausdruck ist ein Beispiel für eine *Rekursionsformel*. Wenn wir die Werte für a_0 und a_1 kennen, dann erlaubt uns [14.23] die Berechnung aller anderen Koeffizienten in der Exponentialreihe. Die Werte von a_0 und a_1 sind die zwei willkürlichen Konstanten, die stets in der Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung auftreten.

Wir haben nun eine Lösung für [14.17]; gehorcht sie aber auch der Grenzbedingung, daß $\psi \rightarrow 0$, wenn $y \rightarrow \infty$? Das tut sie leider im allgemeinen nicht, da die unendliche Reihe in [14.22] zugleich mit $e^{y^2} \rightarrow \infty$ geht; sie würde also mächtiger als der Faktor $e^{-y^2/2}$ in [14.20].

Hierzu wollen wir die Reihe für $\mathcal{H}(y)$ mit der für e^{y^2} vergleichen:

$$e^{y^2} = 1 + y^2 + \frac{y^4}{2!} + \dots + \frac{y^v}{(v/2)!} + \frac{y^{v+2}}{\left(\frac{v}{2} + 1\right)!} + \dots$$

Die höheren Ausdrücke in dieser Reihe unterscheiden sich von denen für $\mathcal{H}(y)$ in [14.22] einfach durch eine multiplikative Konstante.

Um die Grenzbedingung festzulegen, können wir diese Reihe bei irgendeiner endlichen Zahl von Termen beenden. In diesem Falle sorgt der Faktor $e^{-y^2/2}$ dafür, daß $\psi \rightarrow 0$, wenn $y \rightarrow \infty$. Der Abbruch der Reihe nach dem v -ten Term kann durch eine solche Auswahl des Energieparameters ε in [14.23] zuwege gebracht werden, daß der Zähler $\rightarrow 0$ geht, wenn $v = v$ und zugleich eine ganze Zahl ist. Als Bedingung können wir daher schreiben:

$$\varepsilon - 2v - 1 = 0 \quad \text{oder} \quad \varepsilon = 2v + 1 \quad [14.24]$$

Diese Bedingung wird entweder die Reihen mit ungeraden Werten für v oder die mit geraden Werten für v abbrechen, nicht jedoch beide. Wenn also v ungerade ist, setzen wir $a_0 = 0$; wenn v gerade ist, setzen wir $a_1 = 0$.

Gleichung [14.24] ist eine typische Eigenwertbedingung. Sie zeigt, daß wir passende Wellenfunktionen ψ nicht mit irgendwelchen willkürlichen Werten der Energie, sondern nur mit diskreten Werten erhalten können, die durch die Bedingung [14.24] gegeben sind. Führen wir nun α aus [14.15] ein, dann wird aus [14.24]:

$$E = (v + \frac{1}{2})h\nu_0 \quad [14.25]$$

Die Kombination von [14.24] und [14.15] ergibt:

$$\frac{2\alpha^2 \mu E}{\hbar^2} = 2v + 1$$

mit

$$\alpha^4 = \frac{\hbar^2}{\kappa \mu} \quad \text{und} \quad \kappa = 4\pi^2 \mu \nu_0^2$$

Daraus folgt zunächst:

$$\alpha^2 = \frac{\hbar}{2\pi \mu \nu_0}$$

und schließlich:

$$2 \cdot \frac{\hbar}{2\pi \mu \nu_0} \cdot \mu \cdot \frac{E}{\hbar^2} = 2v + 1$$

$$2 \cdot \frac{E}{\hbar \cdot 2\pi \cdot \nu_0} = 2v + 1$$

$$E = (v + \frac{1}{2})h\nu_0$$

Gleichung [14.25] stellt den quantenmechanischen Ausdruck für die Energieniveaus eines eindimensionalen, harmonischen Oszillators dar. Die Quantenzahl v tritt mathematisch als das Ergebnis der Randbedingung für die Lösung der Schrödingergleichung auf. Diese Beziehung macht deutlich, daß die Energiedifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Schwingungszuständen der Eigenfre-

quenz ν_0 proportional ist. Daraus wird verständlich, daß eine Energiequantelung nur bei extrem kleinen schwingenden Massen bemerkbar wird, da ν_0 der Quadratwurzel der Masse umgekehrt proportional ist, was aus [14.13] hervorgeht. Weiter läßt sich aus der Gleichung die empirisch bereits bekannte sogenannte Nullpunktsenergie herleiten, die von der alten Quantentheorie nicht erklärt werden konnte. Es ist nämlich für den energetisch tiefstmöglichen Zustand bei $v = 0$ immer noch Schwingungsenergie vom Betrage $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$ vorhanden. Den experimentellen Beweis dafür erbrachten Messungen der Lichtstreuung in Kristallen. Sie erwiesen, daß die Gitterbausteine der Kristalle auch bei den niedrigsten Temperaturen noch Schwingungen ausführen.

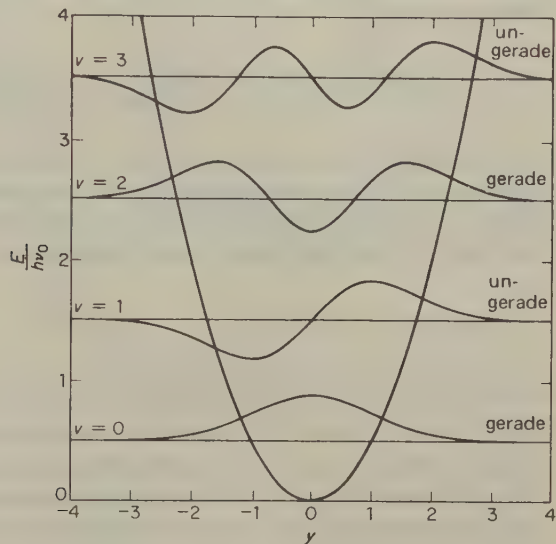


Abb. 14.1a Die Potentialfunktion und die Wellenfunktionen für einen harmonischen Oszillator. Die Ordinate gibt die Energie in Einheiten von $E/h\nu_0$ wieder. Die Amplituden der $\psi(y)$ -Funktionen sind so aufgetragen, daß $\psi_v(y)$ für jedes Energieniveau normalisiert ist. Hierbei erinnern wir uns daran, daß $y = x/\alpha$ ist, wobei $\alpha = (\hbar^2/\kappa\mu)^{1/4}$ ist. (H. L. Strauss: *Quantum Mechanics, An Introduction*; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1968.)

Abb. 14.1a zeigt die möglichen Energieniveaus im gleichen Diagramm mit der durch [4.39] gegebenen Funktion der potentiellen Energie.

$\mathcal{H}_0 = 1$
$\mathcal{H}_1 = 2y$
$\mathcal{H}_2 = 4y^2 - 2$
$\mathcal{H}_3 = 8y^3 - 12y$
$\mathcal{H}_4 = 16y^4 - 48y^2 + 12$
$\mathcal{H}_5 = 32y^5 - 160y^3 + 120y$

Tab. 14.1 Die ersten 6 Polynome $\mathcal{H}_v(y)$ (gemäß [14.21] und [14.23]).

5. Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators

Die den Energieniveaus mit der Quantenzahl v [14.25] entsprechenden Wellenfunktionen ψ_v sind die Eigenfunktionen für einen harmonischen Oszillator. Tab. 14.1 zeigt die ersten sechs Polynome $\mathcal{H}_v(y)$, wie man sie aus [14.21] und [14.23] erhalten kann. Für die Eigenfunktionen gilt dann:

$$\psi_v = N_v e^{-y^2/2} \mathcal{H}_v(y) \quad [14.26]$$

Hierin ist N_v der geeignete Normierungsfaktor, den man aus den folgenden Bedingungen erhält:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^*(x) \psi_v(x) dx = 1 \quad \text{und} \quad N_v = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^v v!} \right)^{1/2}$$

Die Polynome $\mathcal{H}_v(y)$ waren schon vor der Aufstellung der Quantenmechanik als *Hermite'sche Polynome* bekannt, die bei der Lösung einer Differentialgleichung ähnlich der Hermite'schen Gleichung auftraten. Die Polynome können leicht auch durch eine andere Definition erhalten werden:

$$\mathcal{H}_v(y) = (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v e^{-y^2}}{dy^v} \quad [14.27]$$

Wir erinnern uns hier an die Interpretation von ψ_v als Wahrscheinlichkeitsamplitude (13-18), so daß $\psi^* \psi dx$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, mit der das Teilchen zwischen x und $x + dx$ gefunden wird. In Abb. 14.1b wurden Werte für $\psi_v^* \psi_v$ für zunehmende Werte der Schwingungsquantenzahl v aufgetragen. Diese Kurven zeigen daher die Wahrscheinlichkeit, mit der ein schwingender Massenpunkt in einem Abstand von $x (= \alpha y)$ von seiner Gleichgewichtslage zu finden ist.

In der klassischen Mechanik gilt, daß ein Oszillator am häufigsten in seinen Extremzuständen (minimale und maximale Auslenkung) anzufinden ist, da bei der Umkehr der Bewegungsrichtung die kinetische Energie null wird. Für kleine Werte von v unterscheidet sich das quantenmechanische Ergebnis auf schlagende Weise von der klassischen Voraussage. So ist z. B. für $v = 0$ der wahrscheinlichste Zustand die Gleichgewichtslage ($y = 0$). Die quantenmechanische Nullschwingung hat natürlich kein klassisches Analogon; in der klassischen Mechanik würde sich ein Oszillator im niedrigsten Energiezustand in völliger Ruhe befinden, jede Schwingung hätte also aufgehört. Wir sehen jedoch aus der Abb. 14.1a, daß der Oszillator auch für $v = 0$ noch eine Energie von $E_0 = \frac{1}{2} h \nu_0$, die sogenannte Nullpunktschwingungsenergie, besitzt.

Wenn wir in der Abb. 14.1b die Funktionen der Wahrscheinlichkeitsdichte des klassischen (gestrichelte Kurve) und des wellenmechanischen Oszillators vergleichen, dann stellen wir mit höheren Werten der Schwingungsquantenzahl eine immer stärkere Angleichung fest, sofern wir den Mittelwert der hochfrequenten Schwingungen der Wellenfunktion nehmen. Eine solche asymptotische Annähe-

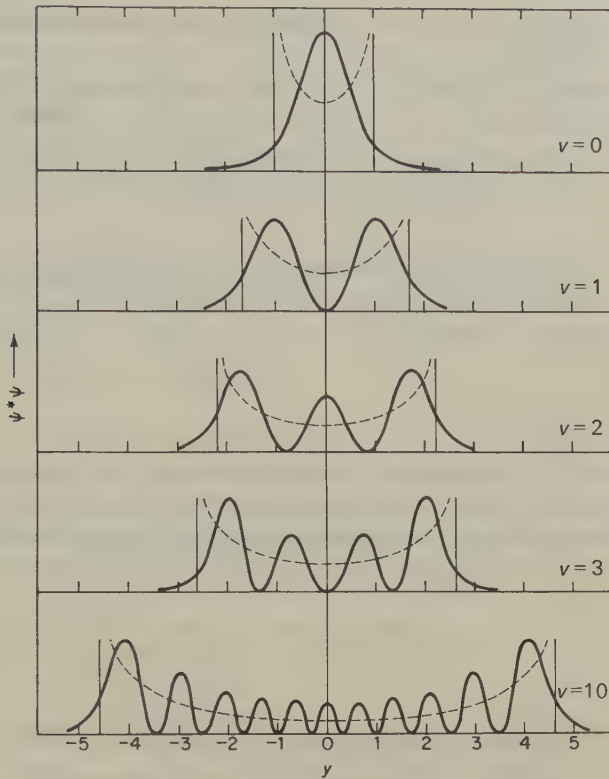


Abb. 14.1b

Darstellung der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsdichte für einen harmonischen Oszillator. Die gestrichelte Kurve bedeutet jeweils die Wahrscheinlichkeitsdichte für den klassischen Oszillator mit gleichen physikalischen Konstanten und gleicher Energie. (Nach C.W. Sherwin: *Introduction to Quantum Mechanics* Holt, Rinehart & Winston, New York, 1959.)

Der Übergang des quantenmechanischen an das klassische Verhalten bei großen Quantenzahlen ist ein Beispiel für das *Korrespondenzprinzip*.

Interessant ist weiterhin die Feststellung, daß die Wahrscheinlichkeitsfunktion bei ungeraden Werten von v beim Durchgang durch die Gleichgewichtslage durch null geht, während sie bei geraden Werten von v beim Durchgang durch die Gleichgewichtslage ein Maximum durchläuft (*Nullzweig*).

Die räumliche Verteilung der Werte von ψ wird bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit von einem bestimmten Zustand in einen höheren oder niedrigeren Zustand (unter Absorption oder Emission eines Energiequantums $h\nu$) verwendet. Mit Hilfe des FRANCK-CONDON-Prinzips (17-19) kann man die Ergebnisse solcher spektraler Übergänge ableiten.

6. Zustandssumme und Thermodynamik des harmonischen Oszillators

Eine wichtige Anwendung des Modells des harmonischen Oszillators ist die statistisch-mechanische Berechnung der Verteilungsfunktion f_v (Tab. 5.4). Die aus dieser Verteilungsfunktion berechneten thermodynamischen Funktionen sind von

großem Wert bei der Betrachtung der Schwingungszustände von Molekeln und Kristallen.

Nach [5.28] und [14.24] gilt für die Zustandssumme eines bestimmten Oszillators:

$$z_v = \sum_v \exp[-(v + \frac{1}{2})h\nu/kT] = \exp(-h\nu/2kT) \sum_v \exp(-vh\nu/kT)$$

$$z_v = \exp(-h\nu/2kT)(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \quad [14.28]$$

Die gesamte Zustandssumme für die Schwingung einer Molekel oder eines Kristalls ist das Produkt aus Termen wie [14.28], wobei zu jeder Normalschwingung ein Term gehört:

$$z_v = \prod_j z_{v,j} \quad [14.29]$$

Für die tabellarische Zusammenstellung der Schwingungsbeiträge zur Gesamtenergie und zur Erleichterung von Berechnungen kann die Beziehung für Schwingungsbeiträge in eine etwas bequemere Form gebracht werden.

Nach [14.24], [5.37] und [14.28] gilt für die Schwingungsenergie je Mol:

$$U_m = RT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = L \frac{h\nu}{2} + \frac{Lh\nu e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

Nun bedeutet der Ausdruck $L \frac{h\nu}{2}$ die molare Nullpunktsenergie U_0^m . Wenn wir nun diese Größe und zur Vereinfachung außerdem $h\nu/kT = x$ einführen, dann ist

$$\frac{U_m - U_0^m}{T} = \frac{Rx e^{-x}}{1 - e^{-x}} \quad [14.30]$$

Für den auf die Schwingungsanregung entfallenden Teil der Molwärme gilt:

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right) \equiv C_V^m = \frac{Rx^2}{2(\cosh x - 1)} \quad [14.31]$$

An dieser Stelle müssen wir auf [5.44] zurückgreifen. Da die Größe z_v keine Funktion des Volumens V ist, ist $P = 0$ (s. [5.45]) und $G := A + PV = A$. Für einen harmonischen Oszillator gilt daher:

$$\frac{G_m - U_0^m}{T} = R \ln(1 - e^{-x}) \quad [14.32]$$

Für den Beitrag eines Schwingungsvorgangs zur Entropie gilt daher schließlich:

$$S = \frac{U - U_0}{T} - \frac{G - U_0}{T} \quad [14.33]$$

Eine ausgezeichnete Tabellierung dieser Funktionen stammt von J.G.ASTON; eine gekürzte Zusammenstellung zeigt Tab. 14.2. Wenn die Schwingungsfrequenz aus spektroskopischen Beobachtungen bekannt ist, können diese Tabellen zur Berechnung des Beitrages einer Schwingung zur Energie, Entropie, freien Energie und Wärmekapazität benutzt werden. Um genauere Werte zu erhalten, müssen wir noch berücksichtigen, daß Molekel- und Gitterschwingungen anharmonisch sind.

Als Beispiel berechnen wir die Schwingungsentropie der Fluormolekel F_2 bei 298,15 K. Die Grundschwingungsfrequenz ist $\hat{\nu} = 89\,210\text{ m}^{-1}$. Es ist daher:

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 89\,210}{1,3807 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15} = 4,305$$

Aus Tab.14.2 und mit [14.33] erhalten wir den folgenden Wert für die molare Schwingungsentropie:

$$S_m = \frac{U - U_0}{T} - \frac{G - U_0}{T} = (0,5004 + 0,1167)\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \\ = 0,6171\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$x = \frac{h\nu}{kT}$	C_V	$\frac{U - U_0}{T}$	$\frac{-(G - U_0)}{T}$	$x = \frac{h\nu}{kT}$	C_V	$\frac{U - U_0}{T}$	$\frac{-(G - U_0)}{T}$
0,10	8,305	7,912	19,56	1,70	6,573	3,159	1,677
0,15	8,297	7,707	16,39	1,80	6,393	2,958	1,502
0,20	8,289	7,510	14,20	1,90	6,209	2,778	1,347
0,25	8,272	7,318	12,55	2,00	6,021	2,603	1,209
0,30	8,251	7,130	11,23	2,20	5,640	2,279	0,976
0,35	8,230	6,945	10,14	2,40	5,255	1,991	0,7907
0,40	8,205	6,761	9,230	2,60	4,870	1,734	0,6418
0,45	8,176	6,586	8,439	2,80	4,494	1,507	0,5213
0,50	8,142	6,410	7,753	3,00	4,125	1,307	0,4246
0,60	8,071	6,067	6,615	3,50	3,270	0,9062	0,2552
0,70	7,983	5,740	5,708	4,00	2,528	0,6204	0,1535
0,80	7,883	5,427	4,962	4,50	1,913	0,4204	0,0933
0,90	7,774	5,125	4,339	5,00	1,420	0,2820	0,0556
1,00	7,657	4,841	3,816	5,50	1,036	0,1878	0,0338
1,10	7,523	4,565	3,366	6,00	0,7455	0,1238	0,0209
1,20	7,385	4,301	2,982	6,50	0,5296	0,0815	0,0125
1,30	7,234	4,049	2,645	7,00	0,3723	0,0531	0,0075
1,40	7,079	3,810	2,355	8,00	0,1786	0,0221	0,0025
1,50	6,916	3,582	2,099	9,00	0,0832	0,0092	0,0016
1,60	6,745	3,365	1,875	10,00	0,0376	0,0037	0,0004

Tab. 14.2 Molare thermodynamische Funktionen eines harmonischen Oszillators

$$\left(C_V, \frac{U - U_0}{T}, \frac{-(G - U_0)}{T} \text{ in } \text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\right).$$

7. Der starre, zweiatomige Rotator

Die wellenmechanische Behandlung des starren Rotators (klassische Diskussion in 4-19) führt zu derselben mathematischen Formulierung wie das Problem der Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion des Elektrons im Wasserstoffatom. Wir behandeln an dieser Stelle daher zunächst den starren Rotator und wenden die Ergebnisse später auf das Wasserstoffatom an.

Die Bewegung zweier Massenpunkte m_1 und m_2 , die starr in einem Abstand von $r = r_1 + r_2$ (Abb. 4.15) gehalten werden, ist der Bewegung eines einzelnen Teilchens mit der reduzierten Masse μ in einem Abstand r vom Koordinatenursprung äquivalent. Bei einer solchen reinen Rotationsbewegung tritt keine potentielle Energie auf ($U = 0$), so daß die Schrödingergleichung [14.11] die folgende Form erhält:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi = E\psi \quad [14.34]$$

Diese Beziehung können wir mit Hilfe von [10.46] in Polarkoordinaten ausdrücken; außerdem stellen wir die Bedingung, daß $r = \text{const}$ sei. Dann wird

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi(\theta, \varphi) + \beta \psi(\theta, \varphi) = 0 \quad [14.35]$$

mit $\beta = 2\mu r^2 E / \hbar^2$.

Anschließend separieren wir die Variablen, wie im Abschnitt 13-20 beschrieben, durch eine Substitution:

$$\psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

Hiermit erhalten wir zwei gewöhnliche Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0 \quad [14.36]$$

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \left(\beta - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad [14.37]$$

Bis hierher ist m_l eine willkürliche Separierungskonstante. Die Lösungen für [14.36] lauten, wie wir schon früher für [13.52] gesehen hatten:

$$\Phi(\varphi) = \exp(i \cdot m_l \varphi) \quad [14.38]$$

Hierin kann m_l sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Wir finden nun, daß die erlaubten Werte für m_l beschränkt sind durch die Forderung, daß die Wellenfunktion und ihre Ableitung an jeder Stelle eindeutig, endlich und

stetig ist. Aus der Forderung, daß $\Phi(\varphi)$ eindeutig ist, folgt für die Funktionen [14.38]

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

und

$$\exp(i \cdot m_l \varphi) = \exp[i \cdot m_l (\varphi + 2\pi)],$$

so daß

$$\exp(i \cdot m_l 2\pi) = 1 \quad \text{ist.}$$

Die erlaubten Werte für m_l sind daher:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad \text{usw.} \quad [14.39]$$

Die Konstante m_l hat sich demnach als *Quantenzahl* entpuppt.

Wir wenden nun unsere Aufmerksamkeit wieder [14.37] für $\Theta(\theta)$ zu und führen die folgende Transformation der Variablen ein:

$$s = \cos \theta$$

$$g(s) = \Theta(\cos \theta)$$

Es ist

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = -\sin \theta \frac{dg}{ds} \quad \text{und}$$

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} = \sin^2 \theta \frac{d^2 g}{ds^2} - \cos \theta \frac{dg}{ds}$$

Hiermit erhalten wir aus [14.37]

$$(1 - s^2) \frac{d^2 g}{ds^2} - 2s \frac{dg}{ds} + \left(\beta - \frac{m^2}{1 - s^2} \right) g = 0 \quad [14.40]$$

Eine ausführliche Beschreibung der Lösung dieser Gleichung können wir an dieser Stelle nicht geben; sie findet sich in jedem Buch über Quantenmechanik. [14.40] ist eine wohlbekannte Beziehung, deren Lösungen die *assoziierten LEGENDRE-Polynome* $P_l^{m_l}(s)$ darstellen; hierin steht der Parameter l mit der Größe β in folgender Beziehung:

$$\beta = l(l + 1) \quad [14.41]$$

Die Lösungen von [14.40] haben die Form einer unendlichen Reihe; sie gehen gewöhnlich gegen unendlich, wenn für $m_l \neq 0$ $s \rightarrow 1$. Wir können dies wie im Falle der HERMITESchen Polynome beim harmonischen Oszillator dadurch verhindern, daß wir die Reihe vorzeitig abbrechen und damit ein Polynom mit einer end-

lichen Zahl von Termen erhalten. Die Bedingung für solche Polynomlösungen ist, daß l null oder positiv ganzzahlig ist: $l \geq |m_l|$. Für die Eigenwertbedingung des Energieparameters in [14.41] gilt entsprechend

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad [14.42]$$

Die Eigenfunktionen sind:

$$\Psi_{l,m_l}(\theta, \varphi) \equiv Y_{l,m}(\theta, \varphi) = P_l^{|m_l|}(\cos \theta) \exp(im_l \varphi) \quad [14.43]$$

mit $m_l = -l, -l+1 \dots 0, 1 \dots l$

Dieser Beziehung können wir entnehmen, daß zu jedem Energieniveau, das durch den Wert l in [14.42] spezifiziert ist, $2l+1$ verschiedene Eigenfunktionen gehören, die durch die erlaubten Werte für m_l für einen vorgegebenen Wert von l bestimmt sind. Die Energieniveaus des starren Rotators haben daher einen Entartungsgrad von $2l+1$.

Im Falle zweiatomiger und linearer Molekeln mit nur einem Trägheitsmoment $I = \mu r^2$ schreibt man [14.42] gewöhnlich unter Verwendung der Rotationsquantenzahlen J (anstelle von l):

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad [14.44]$$

l	m_l	$P_l^{m_l}(s)$	Kugelfunktionen	
			in Polarkoordinaten	in kartesischen Koordinaten
0	0	1	$f_{00} = 1$	$s = 1$
1	0	s	$f_{10} = \cos \theta$	$p_z = z/r$
1	1	$(1-s^2)^{1/2}$	$f_{11} = \begin{cases} \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \cos \varphi \end{cases}$	$p_y = y/r$ $p_x = x/r$
2	0	$\frac{1}{2}(3s^2 - 1)$	$f_{20} = 3\cos^2 \theta - 1$	$d_{z^2} = (3z^2 - r^2)/r^2$
2	1	$3s(1-s^2)^{1/2}$	$f_{21} = \begin{cases} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \end{cases}$	$d_{yz} = yz/r^2$ $d_{xz} = xz/r^2$
2	2	$3(1-s^2)$	$f_{22} = \begin{cases} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \\ \sin^2 \theta \cos 2\varphi \end{cases}$	$d_{xy} = xy/r^2$ $d_{x^2-y^2} = (x^2 - y^2)/r^2$
3	0	$\frac{1}{2}(5s^2 - 3s)$	$f_{30} = 5\cos^3 \theta - 3\cos \theta$	$f_{z^3} = (5z^3 - 3r^2 z)/r^3$
3	1	$\frac{3}{2}(1-s^2)^{1/2}(5s^2 - 1)$	$f_{31} = \begin{cases} \sin \theta (5\cos^2 \theta - 1) \sin \varphi \\ \sin \theta (5\cos^2 \theta - 1) \cos \varphi \end{cases}$	$f_{yz^2} = y(5z^2 - r^2)/r^3$ $f_{xz^2} = x(5z^2 - r^2)/r^3$
3	2	$15(1-s^2)s$	$f_{32} = \begin{cases} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\varphi \\ \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\varphi \end{cases}$	$f_{xyz} = xyz/r^3$ $f_{z(x^2-y^2)} = z(x^2 - y^2)/r^3$
3	3	$15(1-s^2)^{3/2}$	$f_{33} = \begin{cases} \sin^3 \theta \sin 3\varphi \\ \sin^3 \theta \cos 3\varphi \end{cases}$	$f_{y^3} = y(y^2 - 3x^2)/r^3$ $f_{x^3} = x(x^2 - 3y^2)/r^3$

Tab. 14.3 Harmonische Schwingungen in einer Kugeloberfläche.

Diese Gleichung haben wir schon in 5-15 zur Berechnung der Zustandssumme für die Rotation linearer Molekeln verwendet. Wir werden sie auch im Kapitel 17 zur Diskussion der Rotationsniveaus von Molekeln verwenden.

Die Funktionen $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ nennt man *harmonische Kugelfunktionen*. Sie treten in den Lösungen vieler interessanter Probleme sowohl der klassischen Physik als auch der Quantenmechanik auf. Ein Beispiel ist das Problem der Wellen auf einem überfluteten Planeten. Wäre die Erde eine vollkommene Kugel, die gänzlich mit einer Wasserschicht gleichmäßiger Dicke bedeckt ist, dann würden die Oberflächenwellen dieses idealisierten Ozeans durch harmonische Kugelfunktionen wiedergegeben.* Tab. 14.3 zeigt diese Funktionen sowohl in Polarkoordinaten als auch in kartesischen Koordinaten.

8. Zustandssumme und Thermodynamik des zweiatomigen, starren Rotators

Die diskreten Energiezustände eines linearen, starren Rotators folgen aus [14.44]. Ist das Trägheitsmoment I des Rotators genügend groß, dann liegen diese Energieniveaus so nahe beieinander, daß das ΔE zwischen benachbarten Zuständen selbst bei Temperaturen von wenigen Graden über dem absoluten Nullpunkt viel kleiner ist als kT . Dies trifft in der Tat für alle zweiatomigen Molekeln außer H_2 , HD und D_2 zu. Für die F_2 -Molekel ist $I = 25,3 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$ und für N_2 $13,9 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$; für die H_2 -Molekel ist das Trägheitsmoment sehr viel kleiner, nämlich $0,47 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$. Diese Werte wurden aus den Atomabständen und den Atommassen berechnet.

Die *Multiplizität* der Rotationsniveaus bedarf eingehenderer Betrachtung. Es bestehen $2J + 1$ Möglichkeiten, eine Zahl von J Rotationsquanten auf zwei Rotationsachsen zu verteilen; in jedem Falle außer $J = 0$ haben wir ja zwei Alternativen für jedes von der Molekel aufgenommene Rotationsquantum. Das statistische Gewicht g eines Rotationsniveaus J ist daher $2J + 1$.

Für die Summe der Rotationszustände gilt nun nach [5.52]:

$$z_r = \sum (2J + 1) \exp[-J(J + 1) \hbar^2 / 2IkT] \quad [14.45]$$

Da der Abstand der Rotationsniveaus sehr viel kleiner ist als kT , können wir statt der Summierung eine Integration durchführen. Es ist

$$z_r = \int_0^\infty (2J + 1) \exp \frac{-J(J + 1) \hbar^2}{2IkT} dJ \quad [14.46a]$$

und

$$z_r = \frac{2IkT}{\hbar^2} \quad [14.46b]$$

* Diskussion bei W. KAUFMANN, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York 1957.

Bei zweiatomigen Molekeln aus Atomen gleicher Ordnungszahl und gleicher Masse (*homonukleare* Molekeln, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ usw.) sind je nach den Symmetrieeigenschaften der molekularen Eigenfunktionen entweder nur alle ungeraden oder nur alle geraden Werte von J erlaubt. Bei *heteronuklearen* zweiatomigen Molekeln ($^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, HCl , NO usw.) bestehen hingegen keine Beschränkungen hinsichtlich der erlaubten Werte von J . Wir müssen daher eine Symmetriezahl s einführen, die entweder den Wert 1 (für heteronukleare Molekeln) oder den Wert 2 (für homonukleare Molekeln) annehmen kann. (Bei letzteren entsteht nach einer halben Rotation – um 180° – eine Anordnung, die von der ursprünglichen nicht zu unterscheiden ist. Um diese nicht unterscheidbaren Orientierungen nicht mitzuzählen, multiplizieren wir die Rotationszustandssumme mit $\frac{1}{2}$.) [14.46] wird daher folgendermaßen erweitert:

$$z_r = \frac{2IkT}{s\hbar^2} \quad [14.47]$$

Als ein Beispiel für die Anwendung dieser Gleichung betrachten wir die Berechnung des Rotationsbeitrages zur molaren Entropie.

Mit [5.37] und [5.42] wird

$$S_r = RT \frac{\partial \ln z_r}{\partial T} + k \ln z_r^L = R + R \ln z_r = R + R \ln \frac{2IkT}{s\hbar^2}$$

Hieraus ergibt sich, daß die molare Rotationsenergie in Übereinstimmung mit dem Äquipartitionsprinzip gleich RT ist.

9. Das Wasserstoffatom

Wenn wir die Translationsbewegung des ganzen Atoms sowie die Relativbewegungen des Atomkerns vernachlässigen, können wir das Problem des Wasserstoffatoms auf das eines einzelnen Elektrons der Masse m in einem COULOMBSchen Feld reduzieren. Für eine genauere Betrachtung setzen wir noch die Bewegungen des Atomkerns durch Einführung der reduzierten Masse μ [4.37] von Kern und Elektron anstelle von m in Rechnung. Das Problem ist ähnlich dem eines Teilchens in einem dreidimensionalen Kasten mit dem einen Unterschied, daß wir nun eine Kugelsymmetrie haben. Außerdem gilt nun nicht mehr das Modell eines Kastens mit undurchdringlichen Wänden und einem Innenraum ohne potentielle Energie; statt dessen müssen wir einen allmählichen Anstieg der potentiellen Energie mit zunehmendem Abstand vom Kern annehmen. Bei $r = \infty$ ist $U = 0$, bei $r = 0$ ist $U = -\infty$. Die potentielle Energie des Elektrons im Feld eines Kerns mit der Ladungszahl Z (isoelektronische Reihe H , He^+ , Li^{2+} , ...) gehorcht der Beziehung $U = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ (Abb. 14.2).

Die Schrödingergleichung für diesen Fall lautet:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad [14.48]$$

Zur Vereinfachung der Symbolik schreiben wir diese Gleichung in atomaren Einheiten des Abstandes und der Energie:

$$\nabla^2 \psi + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) \psi = 0 \quad [14.49]$$

Die Funktion der potentiellen Energie des Wasserstoffatoms ist kugelsymmetrisch; die Gleichung läßt sich also am einfachsten mit den sphärischen Polarkoordinaten r ; θ und φ lösen (vgl. Abb. 14.3).

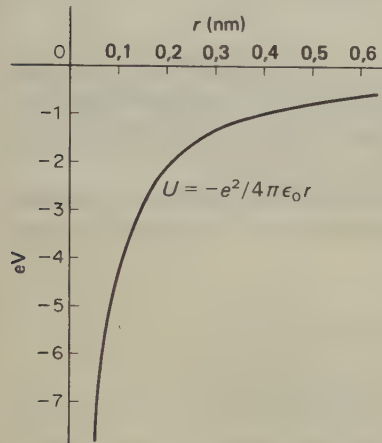


Abb. 14.2 Potentielle Coulombenergie eines Elektrons im Feld des Protons.

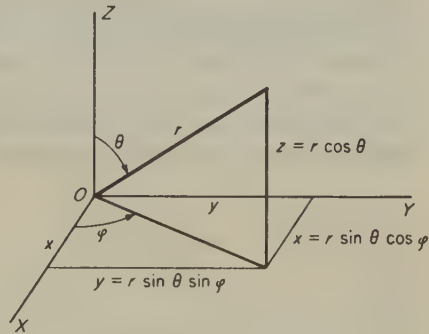


Abb. 14.3 Sphärische Polarkoordinaten.

Auf der Koordinaten r wird der radiale Abstand vom Koordinatenursprung abgetragen; θ ist die geographische Breite und φ die geographische Länge. Da sich das Elektron in drei Dimensionen bewegt, brauchen wir drei Koordinaten zur Beschreibung seines Orts zu einer beliebigen Zeit.

Wenn wir den Laplace-Operator in [14.49] in Polarkoordinaten schreiben, erhalten wir die folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad [14.50]$$

Die Variablen in dieser Gleichung lassen sich separieren, da die potentielle Energie nur eine Funktion des Abstandes r des Elektrons vom Atomkern ist. Wir machen nun den folgenden Ansatz:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$$

Die Wellenfunktion ist also ein Produkt aus drei Funktionen; die erste von diesen hängt nur von r ab, die zweite nur von θ und die dritte nur von φ .

Für die separierte Winkelfunktion $Y(\theta, \varphi)$ und für die Radialfunktion $R(r)$ finden wir:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y = 0 \quad \text{und} \quad [14.51]$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(2E + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0 \quad [14.52]$$

Hierin wurde die Separierungskonstante als $l(l+1)$ geschrieben. Die Gleichung für die Winkelfunktion $Y(\theta, \varphi)$ ist identisch mit der für den starren Rotator gefundenen Funktion [14.35]; die winkelabhängigen Teile der Wellenfunktionen für das Wasserstoffatom können wir also Tab. 14.3 entnehmen.

Die Radialfunktion [14.52] läßt sich leicht durch eine schon früher benutzte Methode lösen. Diese Lösung beruht auf den *assoziierten Laguerrepolyomen*.

K-Schale	
$n = 1, \quad l = 0, \quad m_l = 0:$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
L-Schale	
$n = 2, \quad l = 0, \quad m_l = 0:$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
$n = 2, \quad l = 1, \quad m_l = 0:$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
$n = 2, \quad l = 1, \quad m_l = \pm 1^*$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \varphi$
	$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \varphi$

Tab. 14.4 Normierte Wellenfunktionen wasserstoffähnlicher Ionen.

* Diese Funktionen sind reale, lineare Kombinationen der Wellenfunktionen mit $m = +1$ und $m = -1$ (s. 14-14).

Die Funktion

$$L_r(\varrho) = e^{\varrho} \frac{d^r}{d\varrho^r} (\varrho^r e^{-\varrho}) \quad [14.53]$$

stellt die Laguerrepolynome des Grades r dar. Wenn man die Funktion $L_r(\varrho)$ s -mal nach ϱ differenziert, erhält man die assoziierten Laguerrepolynome der Ordnung s und des Grades $r - s$:

$$L_r^s(\varrho) \equiv \frac{d^s}{d\varrho^s} L_r(\varrho) \quad [14.54]$$

Durch Normierung erhält die Funktion $R(r)$ die Form

$$R_{nl}(r) = \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{l+(3/2)} r^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right) r \right] \quad [14.55]$$

Tab. 14.4 enthält alle Wellenfunktionen des Wasserstoffs für $n = 1$ und $n = 2$. Die Lösung der Differentialgleichung [14.52] liefert uns die Energiestufen des Wasserstoffatoms, welche sich in der alten Quantenmechanik aufgrund der Bohrschen Postulate ergeben:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (\text{in Atomeinheiten}) \quad [14.56]$$

oder

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2 n^2} \quad (\text{SI}) \quad [14.57]$$

Hierin ist μ die reduzierte Masse von Kern und Elektron. Die Zahl n , die die Energie des Elektrons bestimmt, nennt man die *Hauptquantenzahl*.

10. Der Drehimpuls

Die Definition des Drehimpulses durch die klassische Mechanik zeigt Abb. 14.4. Der Drehimpuls \mathcal{L} eines Teilchens der Masse m am Ende eines Vektors \mathbf{r} , dessen Ursprung in O liegt, ist definiert durch das Vektorprodukt:

$$\mathcal{L} := \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad [14.58]$$

Hierin ist \mathbf{p} der lineare Impuls und \mathbf{v} die Geschwindigkeit des Teilchens. Diese Beziehung soll in kartesischen Koordinaten geschrieben werden. Hierzu müssen wir wissen, daß jeder Vektor \mathbf{A} durch die kartesischen Komponenten

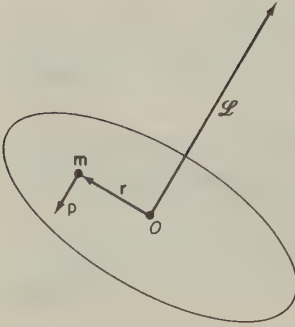


Abb. 14.4 Definition des Drehimpulses \mathcal{L} eines Teilchens der Masse m relativ zum Punkt O auf der Drehachse:

$$\mathcal{L} := \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$$

Hierin ist \mathbf{p} der lineare Impuls des Teilchens und \mathbf{r} der Vektor von O zum Teilchen. Der Vektor \mathcal{L} steht senkrecht zu der durch \mathbf{r} und \mathbf{p} definierten Ebene. Er weist in die Richtung, die auf \mathbf{r} und \mathbf{p} in positiven Sinne folgt (Rechtsschraube). Seine Länge ist gegeben durch die Fläche des Parallelogramms, das die Vektoren \mathbf{r} und \mathbf{p} bilden.

$\mathbf{A} = A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}$ geschrieben werden kann; hierin bedeuten \mathbf{i} , \mathbf{j} und \mathbf{k} die Einheitsvektoren in Richtung der x , y - und z -Achse. Es ist daher:

$$\mathbf{r} \times \mathbf{p} = (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}) \times (p_x\mathbf{i} + p_y\mathbf{j} + p_z\mathbf{k})$$

Das Vektorprodukt gehorcht dem Verteilungsgesetz der Multiplikation:

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{A} \times \mathbf{B} + \mathbf{A} \times \mathbf{C}$$

Es ist:

$$\begin{aligned} \mathbf{i} \times \mathbf{j} &= \mathbf{k} & \mathbf{j} \times \mathbf{i} &= -\mathbf{k} \\ \mathbf{j} \times \mathbf{k} &= \mathbf{i} & \mathbf{k} \times \mathbf{j} &= -\mathbf{i} \\ \mathbf{k} \times \mathbf{i} &= \mathbf{j} & \mathbf{i} \times \mathbf{k} &= -\mathbf{j} \end{aligned}$$

Für das Produkt $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ gilt daher:

$$\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{i}(yp_z - zp_y) + \mathbf{j}(zp_x - xp_z) + \mathbf{k}(xp_y - yp_x)$$

[14.58] lautet in kartesischen Koordinaten:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_x &= yp_z - zp_y \\ \mathcal{L}_y &= zp_x - xp_z \\ \mathcal{L}_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \tag{14.59}$$

Durch die Anwendung des VI. Postulats verwandeln wir die Beziehung für den Drehimpuls in einen Operator:

$$\hat{\mathcal{L}} = i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla) \tag{14.60}$$

Für die einzelnen Komponenten können wir schreiben:

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
\mathcal{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
\mathcal{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)
\end{aligned} \tag{14.61}$$

Da die Eigenfunktionen gewöhnlich in sphärischen Polarkoordinaten angegeben werden, ist es ratsam, auch die Operatoren dieser Beziehung in diesen Koordinaten auszudrücken:

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_x &= i\hbar \left(\cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
\mathcal{L}_y &= i\hbar \left(\cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
\mathcal{L}_z &= -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)
\end{aligned} \tag{14.62}$$

Der Operator

$$\mathcal{L}^2 = \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2 + \mathcal{L}_z^2$$

lautet in Polarkoordinaten:

$$\mathcal{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \tag{14.63}$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit dem winkelabhängigen Teil des Laplace-Operators in sphärischen Koordinaten; dies ist ein sehr nützliches Ergebnis.

Wir können nun leicht zeigen, daß die Wellenfunktionen für das Wasserstoffatom (und ähnliche Atome) Eigenfunktionen für die Operatoren \mathcal{L}_z und \mathcal{L}^2 darstellen. Jede Eigenfunktion entspricht daher einem definierten, meßbaren Wert des gesamten Drehimpulses von der z-Komponente des Drehimpulses. (Eine gute Übung ist die Ableitung von [14.64] und [14.65] aus [14.62] und [14.63].) Es ist also

$$\mathcal{L}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi \tag{14.64}$$

und

$$\mathcal{L}_z \psi = m_l \hbar \psi \tag{14.65}$$

11. Drehimpuls und magnetisches Moment

Lösungen der Schrödingergleichung für ein Elektron in einem definierten Energiezustand liefern Wahrscheinlichkeitsfunktionen für Ort und Geschwindigkeit dieses Elektrons. Ein sich bewegendes Elektron ist ein elektrischer Strom, und jeder elektrische Strom erzeugt ein magnetisches Feld. Wenn sich ein Elektron im Abstand r und mit einer Geschwindigkeit v um einen stationären Kern (den Koordinatenursprung) dreht, dann produziert es am Ort des Kerns ein magnetisches Feld

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = - \frac{e(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{4\pi r^3} = - \frac{e\boldsymbol{\ell}}{4\pi m_e r^3} \quad [14.66]$$

In dieser Gleichung (SI) bedeutet $\boldsymbol{\ell} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$ den Drehimpuls des kreisenden Elektrons. In SI -Einheiten wird die Ladung in Coulomb (C) und der Abstand in Metern (m) gemessen; für \mathbf{H} ergibt sich dann als Einheit 1 Am^{-1} . In der klassischen Betrachtungsweise ist die magnetische Feldstärke eines bewegten Elektrons äquivalent der eines winzigen Stabmagneten mit dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}$. (Dies entspricht der Ampèreschen Vorstellung, daß die Magnetisierung der Materie eine Folge der durch die Elektronenumläufe in den einzelnen Materiebausteinen bedingten magnetischen Momente ist.) Für das magnetische Feld eines solchen Magneten gilt in Abständen $a \gg r$ vom Elektron:

$$H(a) = \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{2\eta_0 \pi a^3} \quad [14.67]$$

Die Konstante $\eta_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ mkg s}^{-2} \text{ A}^{-2}$, die nur im SI auftritt, nennt man die Permeabilität des Vakuums oder auch die Induktionskonstante (20-1).

Es ist

$$|\boldsymbol{\mu}| = \eta_0 IF = - \frac{\eta_0 evr}{2}$$

wobei $I = - \frac{ev}{2\pi r}$ die Stromstärke ist, welche vom Elektron mit der Geschwindigkeit v auf der Kreisbahn mit der Fläche $F = \pi r^2$ erzeugt wird. Für das Verhältnis von magnetischem Moment $|\boldsymbol{\mu}|$ zum Drehimpuls $|\boldsymbol{\ell}|$ erhalten wir:

$$\gamma = \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{|\boldsymbol{\ell}|} = - \frac{\eta_0 e}{2m_e}$$

Die Größe γ nennt man das magnetogyrische Verhältnis. Die Vektoren $\boldsymbol{\mu}$ und $\boldsymbol{\ell}$ sind parallel und stehen senkrecht zur Ebene des Stromkreises (Abb. 14.5).

Der Drehimpuls des Elektrons kann nur die gequantelten Werte $|\boldsymbol{\ell}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ annehmen; seine Komponente ℓ_{H_0} in Richtung eines äußeren Feldes \mathbf{H}_0 kann nur die Werte $m_l \hbar$ annehmen. Für die erlaubten Werte der Komponente des magnetischen Moments μ_{H_0} in Feldrichtung gilt daher

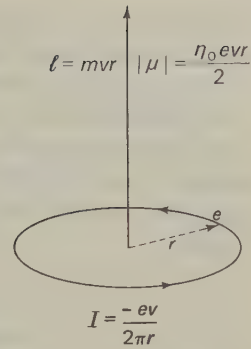


Abb. 14.5 Aus großem Abstand gesehen ist das magnetische Feld eines Elektrons, das im Abstand r um einen Kern kreist, äquivalent dem eines magnetischen Dipols mit dem magnetischen Moment μ parallel zum Drehimpuls ℓ . ($I \triangleq$ Stromstärke.) (Es ist hierbei $|\mathbf{v} \times \mathbf{r}| = v \cdot r$, da $\mathbf{v} \perp \mathbf{r}$ steht.)

$$\mu_{H_0} = \gamma \ell_{H_0} = \frac{\eta_0 e m_l \hbar}{2 m_e} \quad [14.68]$$

An dieser Beziehung können wir sehen, daß es eine natürliche Einheit des magnetischen Momentes gibt:

$$\mu_B = \frac{\eta_0 e \hbar}{2 m_e}$$

Diese Einheit nennt man das BOHRsche Magneton:

$$\mu_B = 1,165 \cdot 10^{-29} \text{ Vsm}$$

Zu der Wechselwirkungsenergie des magnetischen Moments μ im Feld H_0 gehört die potentielle Energie

$$U_m = \mu H_0 = \mu_{H_0} H_0 = \frac{\eta_0 e m_l \hbar H_0}{2 m_e} \quad [14.69]$$

12. Die Quantenzahlen

Die Eigenfunktionen ψ_{n,l,m_l} für ein einzelnes Elektron im Kernfeld werden durch drei Quantenzahlen bestimmt; dies ergibt sich aus den Randbedingungen bei der wellenmechanischen Behandlung dieses dreidimensionalen Problems.

Die *Hauptquantenzahl* n tritt nun an die Stelle der schon von BOHR in seiner Theorie des Wasserstoffatoms eingeführten Zahl n . Die Gesamtzahl der Knotenflächen in der Wellenfunktion ist $n - 1$. (Wenn wir annehmen, daß die Radialfunktion auch bei $r = \infty$ eine Knotenfläche besitzt, dann ist die Gesamtzahl der Knotenflächen gleich n .) Diese Knoten finden sich entweder in der Radialfunktion $R(r)$ oder in der Azimutalfunktion $\Theta(\theta)$.

Die Quantenzahl l nennt man die *Nebenquantenzahl* oder die *azimutale Quantenzahl*. Sie ist gleich der Zahl der Knoten in der Funktion $\Theta(\theta)$ oder gleich der Zahl der Knotenflächen, die durch den Ursprung gehen. (Für den Fall $n_l = l$ wird die Knotenfläche zu einer Knotenlinie.) Da die Gesamtzahl der Knoten $n - 1$ ist, gehen die erlaubten Werte für l von 0 bis $n - 1$. Für $l = 0$ ist die Funktion $\Theta(\theta)$ knotenfrei und die Wellenfunktion ist kugelsymmetrisch in bezug auf den Atomkern. Für den Bahndrehimpuls $|\ell|$ des Elektrons gilt die folgende Quantenbeziehung:

$$|\ell| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad [14.70]$$

Zustände mit $l = 0$ haben daher keinen Bahndrehimpuls.

Elektronenzustände mit $l = 0, 1, 2, 3$ bezeichnet man als s-, p-, d- und f-Zustände. Zur Bezeichnung von Elektronenzuständen gibt man zunächst die Hauptquantenzahl und hernach die azimutale oder Nebenquantenzahl an. Ein Zustand mit $n = 1$ und $l = 0$ ist also ein 1s-Zustand; einen Zustand mit $n = 2$ und $l = 1$ bezeichnet man mit 2p.

Die Quantenzahl m_l nennt man die *magnetische Quantenzahl*. Wenn sich das Elektron im ungestörten Wasserstoffatom in einem Zustand mit $l \neq 0$ befindet, dann besitzt es einen durch [14.64] gegebenen Drehimpuls. Die z -Komponente des Drehimpulses ist $m_l \hbar$. Dies bedeutet, daß wir einen Vektor der klassischen Länge $\sqrt{l(l+1)} \hbar$ mit einer z -Komponente $m_l \hbar$, jedoch mit keinen Komponenten in der x - und y -Richtung haben. Dies kann nur dann einen Sinn haben, wenn der Drehimpuls eine Präzessionsbewegung um die z -Achse durchführt, wobei die x - und y -Komponenten sich ausmitteln.

Wir haben gesehen, daß man ein Elektron, das sich auf einer bestimmten Bahn um den Kern bewegt, als Kreisstrom auffassen kann, der ein bestimmtes magnetisches Moment hervorruft. Wenn man nun ein Wasserstoffatom mit seinem umlaufenden Elektron in ein äußeres Magnetfeld bringt, dann ist zu erwarten, daß dieses äußere Magnetfeld die Lage der Bahnebene ändert. Dies bedeutet also, daß der Vektor des Bahndrehimpulses eine bestimmte Lage zur Richtung des äußeren Magnetfeldes annimmt. Außerdem präzediert der Vektor des Drehimpulses um die Feldrichtung. Die Lösungen der Schrödingergleichung für diesen Fall zeigen, daß nicht jede beliebige Orientierung zwischen dem Vektor des Drehimpulses und der Feldrichtung erlaubt ist. Die einzig erlaubten Richtungen sind die, bei denen der Betrag ℓ_z der zur Feldrichtung parallelen Komponente des Bahndrehimpulsvektors ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar ist [14.65]:

$$\ell_z = m_l \hbar$$

Ein solches Verhalten nennt man *Raumquantelung*. Dies bedeutet, daß der Vektor des Drehimpulses eines umlaufenden Elektrons in Gegenwart eines elektrischen oder magnetischen Feldes nur bestimmte Orientierungen zur Feldrichtung annehmen kann. Dies wird durch Abb. 14.6 für ein Elektron mit der Nebenquantenzahl $l = 2$ verdeutlicht. Für diesen Fall kann die magnetische Quantenzahl m_l

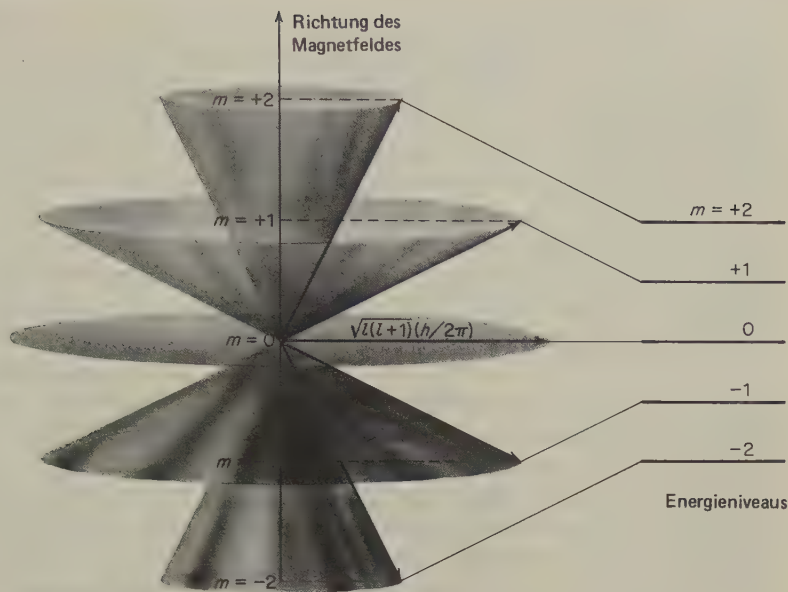


Abb. 14.6 Raumquantelung des Drehimpulses in einem magnetischen Feld für den Fall $l = 2$.

die Werte $-2, -1, 0, 1$ und 2 annehmen. Für irgendeinen Wert von l , durch den der gesamte Drehimpuls festgelegt ist, gibt es $2l + 1$ Werte für die magnetische Quantenzahl m_l ; durch diese Werte werden die erlaubten Komponenten des Drehimpulses in der Feldrichtung festgelegt.

Die Bezeichnung Raumquantelung ist etwas irreführend. Sie impliziert sicher nicht eine Quantelung des Raumes selbst; gequantelt ist in Wirklichkeit die Energie der Präzessionsbewegung. Die erlaubten Energieniveaus liegen in einem solchen Abstand, daß die Beziehung $\varepsilon = m_l h \nu$ gilt; hierin ist ν die Frequenz der Präzessionsbewegung des Drehimpulsvektors im magnetischen Feld. Diese Frequenz nennt man die *Larmorfrequenz*:

$$\nu = \frac{\eta_0 e H}{4 \pi m_e}$$

[14.71]

Abb. 14.6 zeigt diese Energieniveaus für $l = 2$.

13. Die radialen Wellenfunktionen

Abb. 14.7a zeigt die radialen Komponenten der Wellenfunktion des Elektrons im Wasserstoffatom für einige Werte von n und l . Diese Diagramme zeigen deutlich die Wellenknoten und die Tatsache, daß die Zahl der Knoten in der Radial-

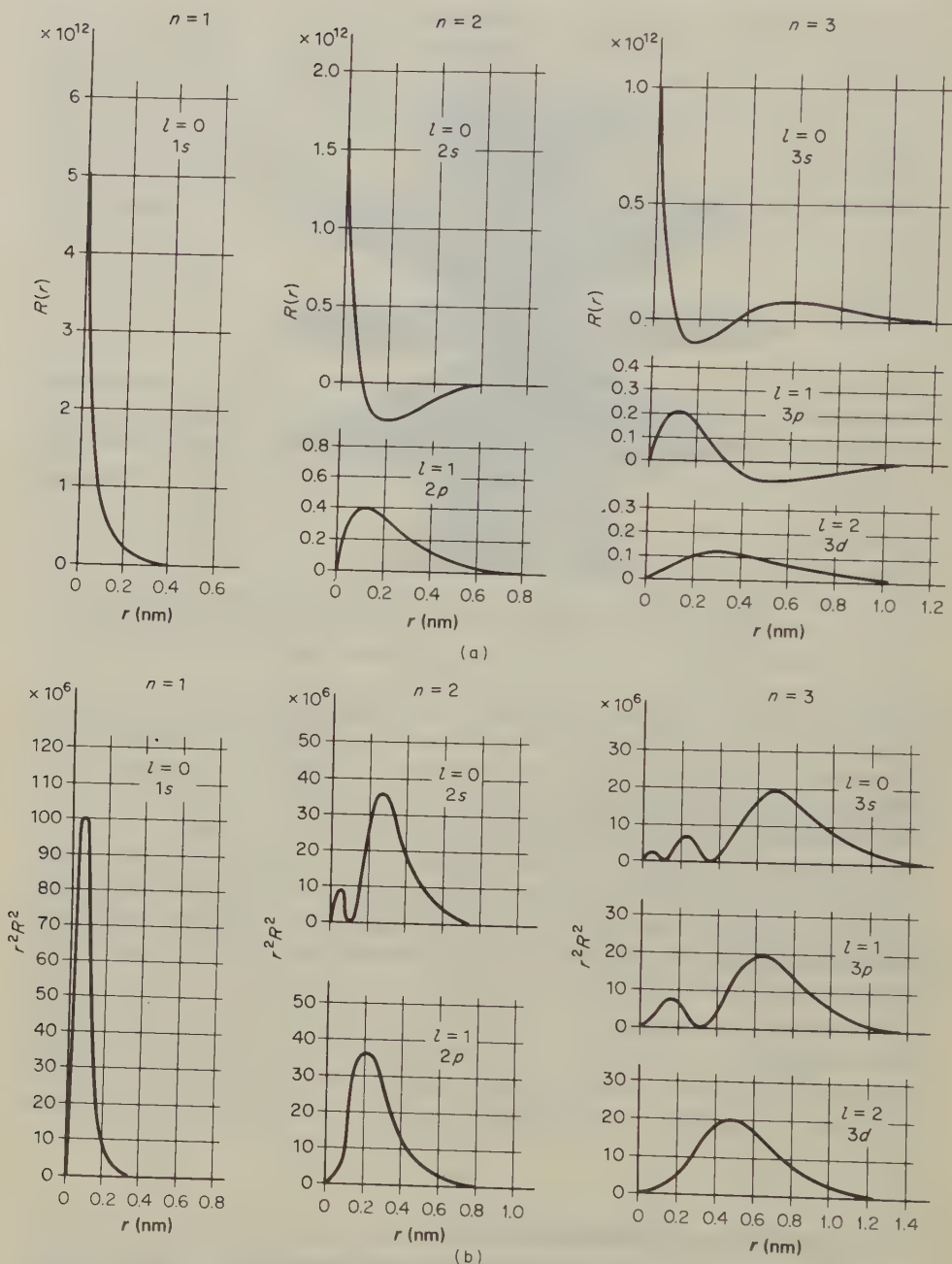


Abb. 14.7 (a) Radiale Komponente der Wellenfunktionen für das Wasserstoffatom. (b) Radiale Verteilungsfunktionen, durch die die Wahrscheinlichkeit gegeben ist, mit der man ein Elektron in einem bestimmten Abstand vom Kern findet (nach G. Herzberg, *Atomic Spectra* Dover, New York 1944).

funktion gleich $n - l - 1$ ist. Die Amplitude ψ des Elektrons kann positiv oder negativ sein. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Bereich zwischen r und $r + dr$ zu finden, ist $\psi^* \psi = |\psi|^2$, also proportional dem Quadrat des Absolutwertes der Amplitude. In vielen Fällen genügt es uns, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Elektrons in einem bestimmten Abstand r vom Kern zu kennen, unabhängig von der Richtung; dies wäre also die Wahrscheinlichkeit, mit der das Elektron in einer Kugelschale mit dem Radius r und $r + dr$ anzutreffen ist. Das Volumen dieser Kugelschale ist $4\pi r^2 dr$. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo in dieser Kugelschale zu finden, ist also $4\pi r^2 \psi^* \psi dr$. Die Funktion $4\pi r^2 \psi^* \psi$ nennen wir die *radiale Verteilungsfunktion* $D(r)$. Abb. 14.7b zeigt diese Funktion für die Werte von n und l , die schon für die Diagramme der Abb. 14.7a ausgewählt wurden.

Wir betrachten zunächst den Zustand $1s$ mit $n = 1$ und $l = 0$. Dies ist der energetisch niedrigste Zustand des Elektrons; man nennt ihn den *Grundzustand* des Wasserstoffatoms. Nach der alten Bohrschen Vorstellung bewegt sich das Elektron in diesem Zustand auf einer Kreisbahn mit einem Radius $a_0 = 0,0529$ nm um den Kern. Die radiale Verteilungsfunktion zeigt nun tatsächlich ein Maximum an der Stelle des Bohrschen Radius. Links und rechts von diesem Maximum fällt aber die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nicht sofort auf null ab; vielmehr zeigt unsere quantenmechanische Behandlung, daß das Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein großes Volumen um den Atomkern herum besitzt. Mit zunehmendem Abstand vom Bohrschen Radius nimmt allerdings die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron sehr rasch ab. Als Beispiel wollen wir die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der sich das Elektron in einem Abstand von $10 a_0$ ($0,529$ nm) vom Kern befindet. Für den Zustand $1s$ gilt $\psi_{1s} = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$; die relative Wahrscheinlichkeit $(r^2 \psi^2)$, das Elektron bei $10 a_0$ zu finden ist $10^2 (e^{-10}/e^{-1})^2 = 1,52 \cdot 10^{-6}$. Dieses Ergebnis kann man auch so ausdrücken, daß zu irgendeinem Zeitpunkt im Mittel *eins* von $7 \cdot 10^5$ Wasserstoffatomen in einem Zustand ist, bei dem sein Elektron einen Abstand von $10 a_0$ vom Kern hat. Wenn ein Wasserstoffatom in seinem wahrscheinlichsten Zustand die Größe eines Tischtennisballs besäße, dann hätte es in dem oben beschriebenen Zustand geringer Wahrscheinlichkeit die Größe eines Fußballs. Dieser Ausnahmezustand dauert natürlich nur kurz. Wenn wir einen Moment später von unserem System einen Schnappschuß machen würden, dann würde der »Fußball« wieder die wahrscheinlichste Größe der Wasserstoffatome annehmen, während irgendein anderes dieser Atome z. B. auf die Größe einer Erbse zusammengeschrumpft wäre. Das wellenmechanische Wasserstoffatom stellt also kein starres Gebilde mit gegebener Form dar, sondern ein Gebilde mit stets wechselnder Form und Größe.

Wenn wir in Abb. 14.7b die radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten für die Zustände $2s$ und $3s$ betrachten, dann fällt uns zunächst auf, daß das Hauptmaximum nach außen rückt und breiter wird. Die Lage des Maximums entspricht dabei jeweils genau der betreffenden Bohrschen Bahn. Weiterhin finden wir beim $2s$ -Zustand ($n = 2, l = 0$) zusätzlich zum Hauptmaximum (bei $r = 5,2 a_0$) ein weiteres, niedrigeres Maximum bei $r = 0,8 a_0$. Diesen Effekt nennt man *Penetration*

oder *Durchdringung*; er gibt uns eine wichtige neue Einsicht in das Verhalten von Elektronen in der Atomhülle. Offensichtlich verbringen Elektronen in bestimmten Zuständen einen kleinen Teil ihrer Zeit sehr nahe am Kern. Bei einem gegebenen Wert von n ist die Durchdringung um so größer, je kleiner der Wert der azimuthalen Quantenzahl l ist. Da ein Elektron in unmittelbarer Nachbarschaft des Kerns eine starke elektrostatische Anziehung erfährt, bewirkt die Durchdringung eine beträchtliche Erniedrigung der Energie eines Elektrons; derartige Elektronenzustände sind also recht stabil.

Eine Wellenfunktion für ein einzelnes Elektron nennt man ein *Orbital*. Die wellenmechanischen Orbitale entsprechen den *Bahnen* der Elektronen der alten Bohrschen Theorie, wonach die Elektronen wie winzige Planeten um den Kern als Sonne kreisen. Die neue Theorie hat diese Vorstellung aufgegeben, und die gesamte Information über Lage und Energie eines Elektrons steckt in seinem Orbital ψ .

Orbitale mit $l = 0$ nennt man s-Orbitale; sie sind stets kugelsymmetrisch. In diesem Falle ist ψ eine Funktion lediglich von r und hängt nicht von θ oder φ ab. Orbitale mit $l = 1$ (p-Orbitale) sind nicht mehr kugelsymmetrisch, sondern räumlich orientiert, da die ψ -Funktion von θ und φ abhängt. Dasselbe gilt für die d-Orbitale ($l = 2$).

14. Winkelabhängigkeit der Wasserstofforbitale

In dem winkelabhängigen Teil der Wellenfunktionen für das Wasserstoffatom erscheint die Funktion $\Phi(\varphi)$ in der komplexen Form

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im_l \varphi} \quad [14.72]$$

Hierin kann die magnetische Quantenzahl m_l die Werte $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ annehmen. Für Zustände mit $l = 2$ (d-Orbitale) kann m_l die Werte $-2, -1, 0, +1$ und $+2$ annehmen. Um die Winkelabhängigkeit dieser Orbitale zu zeigen, ist es nützlich, neue, *reale* Eigenfunktionen durch lineare Kombination der komplexen Eigenfunktionen in [14.72] zu bilden. (Die allgemeine Eigenschaft der Superposition von Lösungen linearer Differentialgleichungen gewährleistet hier, daß solche lineare Kombinationen von Lösungen selbst Lösungen darstellen.) Tab. 14.5 zeigt die linearen Kombinationen der $\Phi(\varphi)$ -Funktionen, die wir als Grundlage für die Diskussion der Winkelabhängigkeit benutzen. Die Indizes an den Orbitalen in komplexer Form bezeichnen den Wert der Quantenzahl m_l des jeweiligen Orbitals. Die Indizes an den realen, durch lineare Kombination erhaltenen Orbitalen bezeichnen die Richtungseigenschaften des jeweiligen Orbitals oder, genauer gesagt, in welcher Weise sie bei der Symmetrioperation der Rotation transformieren. Als Beispiel betrachten wir zunächst ein Orbital mit der Winkelfunktion $p_0 = p_z$;

Komplexe Form	Reale Form (durch Linearkombination)
<i>p</i> -Orbitale	
$p_{+1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi}$	$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_{-1})$
$p_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$p_z = p_0$
$p_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi}$	$p_y = \frac{-i}{\sqrt{2}} (p_1 - p_{-1})$
<i>d</i> -Orbitale	
$d_{+2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\varphi}$	$d_{z^2} = d_0$
$d_{+1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi}$	$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{+1} + d_{-1})$
$d_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$d_{yz} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (d_{+1} - d_{-1})$
$d_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi}$	$d_{xy} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (d_{+2} - d_{-2})$
$d_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\varphi}$	$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{+2} - d_{-2})$

Tab. 14.5 Die Winkelfunktionen $\Phi(\varphi)$ in den Orbitalen wasserstoffähnlicher Atome.

für die Orientierung dieses Orbitals gilt nach Tab. 14.5:

$$\Theta(\theta) \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos \theta$$

Für die Transformation von kartesischen in Kugelkoordinaten gelten die folgenden Beziehungen (s.Abb. 14.3):

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

Hiermit erhalten wir

$$p_0 = p_z = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r} z$$

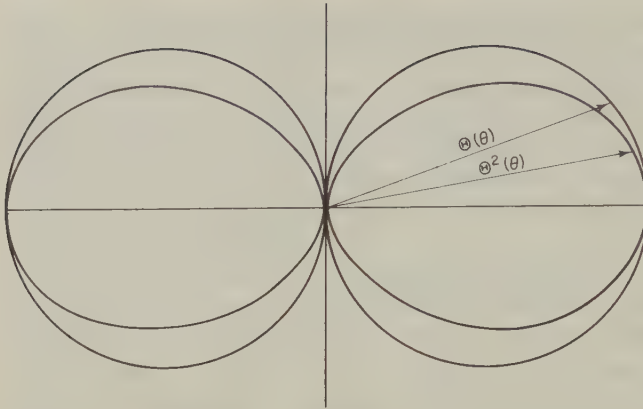


Abb. 14.8 Darstellung der Funktionen $\Theta_{1,1}(\theta)$ und $\Theta_{1,1}^2(\theta)$ in Abhängigkeit vom Winkel θ . Diese Funktionen sind einfach die graphischen Darstellungen von $\sin \theta$ und $\sin^2 \theta$ in Polarkoordinaten, wobei die Amplitude einer Funktion an irgendeinem Punkt gleich dem Abstand vom Ursprung ist.

Diese Diagramme zeigen die Winkelabhängigkeit eines p -Orbitals und die Winkelabhängigkeit der Elektronendichte (Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons).

Wir sehen jetzt, warum dieses Orbital mit p_z bezeichnet wurde: Es hat die Richtungseigenschaften der z -Koordinate.

Eine analoge Untersuchung wollen wir für p_x durchführen. Es ist

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$$

Nun ist

$$\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} = \cos \varphi$$

Hiermit erhalten wir

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{r} x$$

Durch ähnliche Transformationen können wir die Indizes auch der anderen Orbitale in Tab. 14.5 zuordnen.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Winkelabhängigkeit der Orbitale zu verdeutlichen. Wir könnten z.B. die Funktion $\Theta\Phi(\theta\varphi)$ auf zwei getrennten Graphen in Polarkoordinaten darstellen. Als Beispiel hierfür seien die Funktionen $\Theta_{1,1}(\theta)$ ($l=1, m_l=1$) und $\Theta_{1,1}^2(\theta)$ gezeigt (Abb. 14.8). Diese Funktionen des Winkels θ sind einfach $\sin \theta$ und $\sin^2 \theta$ (nach Tab. 14.3).

Besonders anschaulich läßt sich die Winkelabhängigkeit der Orbitale durch eine

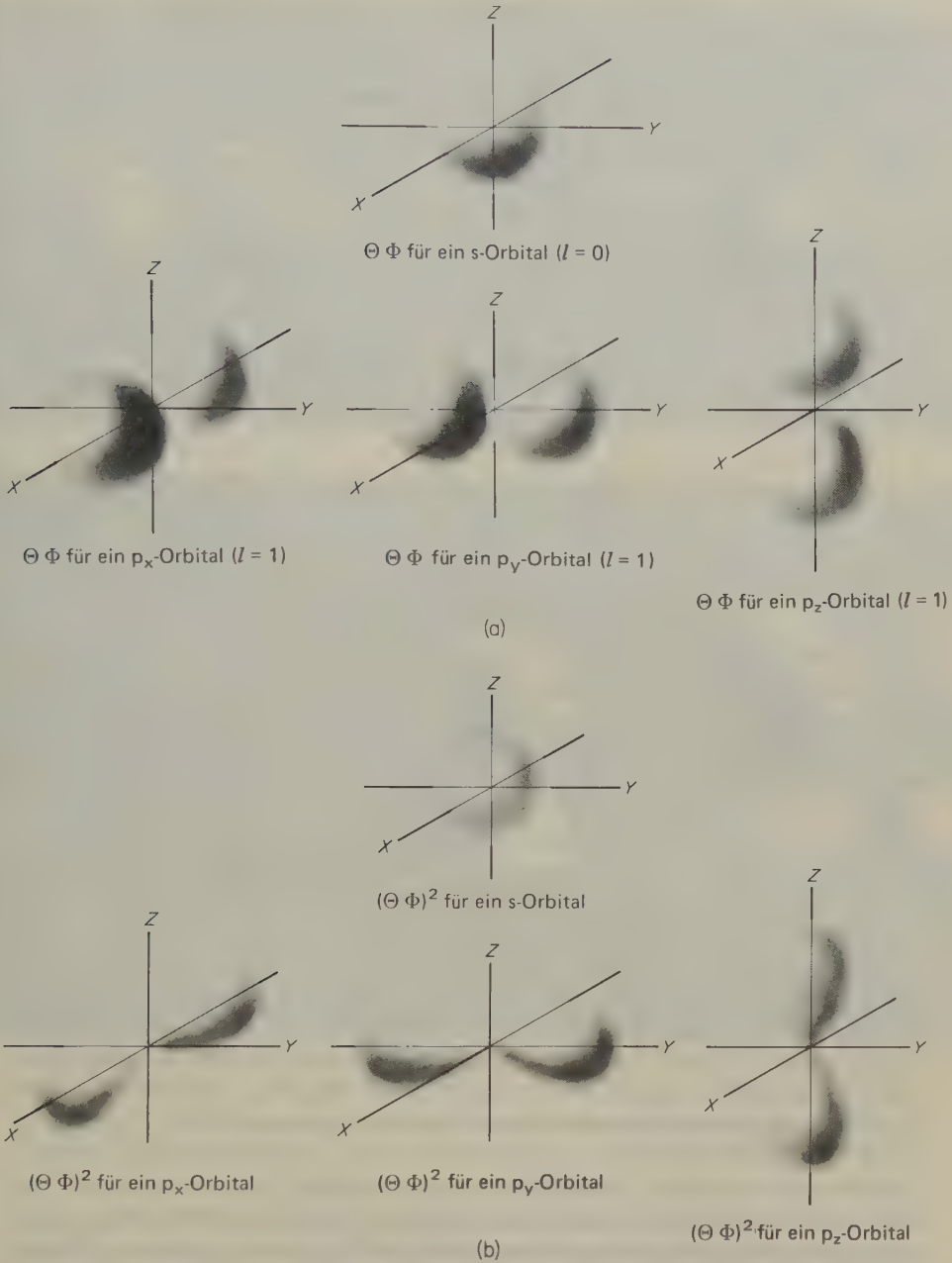


Abb. 14.9 Perspektivische, polare Darstellung wellenmechanischer Winkelfunktionen. (a) Absolute Werte des winkelabhängigen Teils $\Theta \phi$ der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms für $l = 0$ (s-Orbital) und $l = 1$ (p-Orbital). (b) Wahrscheinlichkeitsdichten $(\Theta \phi)^2$ für s- und p-Elektronen.

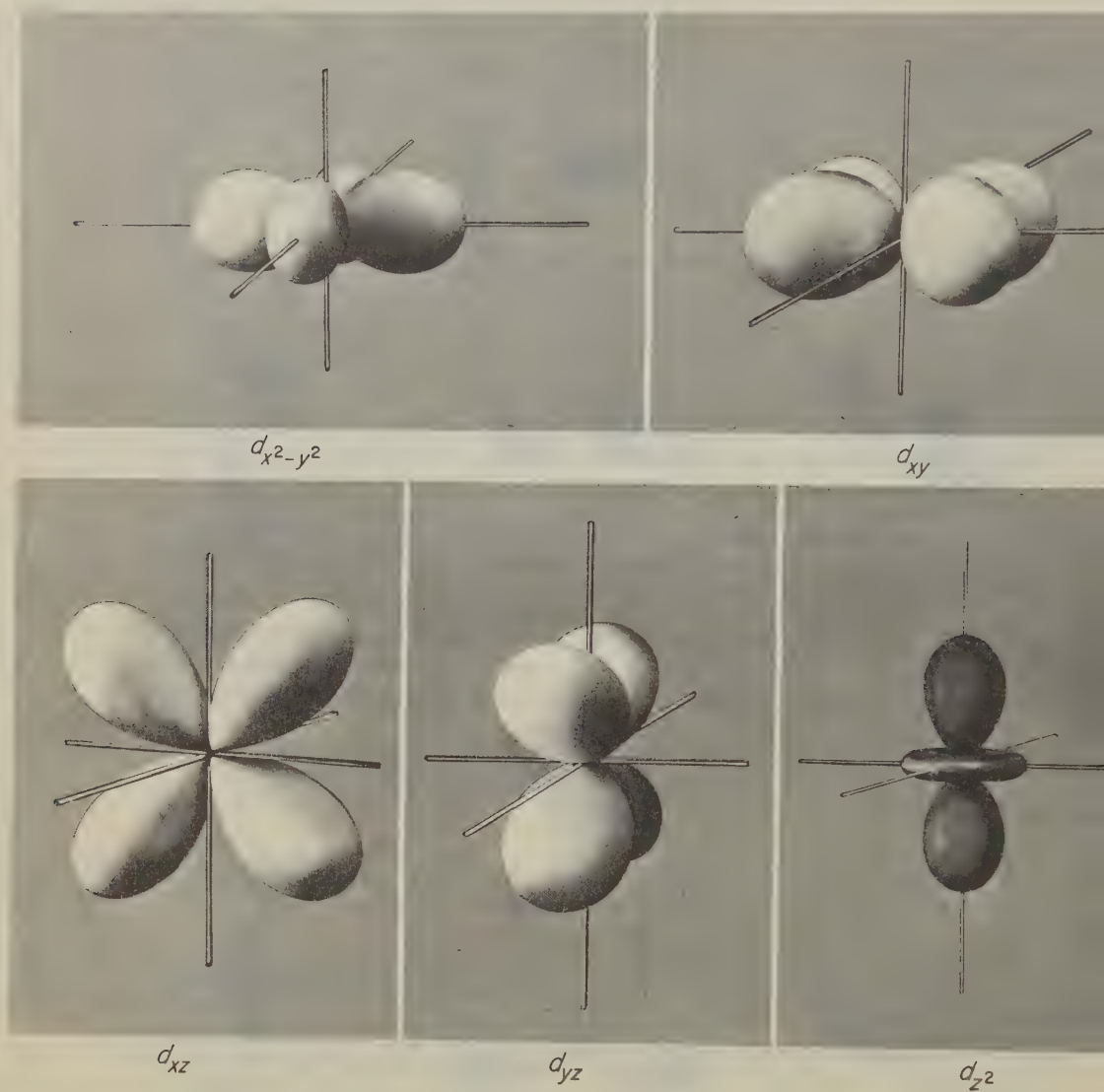


Abb. 14.10 d-Orbitale wasserstoffähnlicher Atome (nach R. G. Pearson, Northwestern University, ACS).

dreidimensional-perspektivische Darstellung der Oberflächen $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ zeigen (harmonische Kugelflächenfunktionen). Abb. 14.9 zeigt oben die $\Theta\Phi$ -Funktionen (Kugelflächen) für die Orbitale mit $l=0$ (s-Orbitale) und $l=1$ (p-Orbitale). In derselben Abbildung sind die Funktionen $\Theta^2\Phi^2$ gezeigt, sie stellen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im s-Orbital und in den orientierten p-Orbitalen dar.

Um die tatsächliche Amplitude der jeweiligen Wellenfunktion zu erhalten, müssen wir den winkelabhängigen Anteil $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ (Abb. 14.9) mit der Radialfunktion $R(r)$ (Abb. 14.7) multiplizieren. Auf dieselbe Weise können wir die Wahrscheinlichkeitsdichten für das Elektron in Abhängigkeit vom Kernabstand erhalten, indem wir $\Theta^2\Phi^2$ mit $R^2(r)$ multiplizieren. Die Winkelabhängigkeit ist für alle Werte von r gleich. Die festen Umrisse in Abb. 14.9 implizieren also *nicht*, daß die Orbitale im Raum scharf definiert sind. Diese Figuren zeigen lediglich die Winkelabhängigkeit der Orbitale für einen willkürlich gewählten Wert von r .

Es gibt fünf d-Orbitale mit der Nebenquantenzahl $l = 2$; die zugehörigen magnetischen Quantenzahlen sind $m_l = -2, -1, 0, 1$ und 2 . Diese Orbitale lassen sich auf verschiedene Weise linear und unabhängig kombinieren, um reale Funktionen zu erzielen. Tab. 14.5 zeigt die bekannteste Lösung, Abb. 14.10 die zugehörigen Oberflächen als dreidimensionale Modelle der Winkelabhängigkeit von $\Theta^2\Phi^2$.

15. Der Elektronenspin

Im Jahre 1921 hatte ARTHUR COMPTON, ein junger amerikanischer Physiker im Laboratorium Rutherfords in Cambridge, die Idee, daß ein Elektron einen Eigendrehimpuls oder einen Spin besitzt und damit wie ein kleiner Magnet wirkt. Anschaulich läßt sich dies als die Auswirkung einer Rotation des Elektrons um die eigene Achse deuten. WOLFGANG PAULI untersuchte 1925 den Grund für die *Feinstruktur* der Alkalimetallspektren, also für die Aufspaltung jeder Linie in zwei nahe benachbarte Komponenten (Beispiele hierfür zeigt Abb. 13.7). Er zeigte, daß diese von der BOHRschen Theorie nicht vorgesehene Dublettaufspaltung durch die Existenz zweier verschiedener Energiezustände des Elektrons erklärt werden kann.

Im selben Jahr identifizierten G. E. UHLENBECK und S. GOUDSMIT in Leiden diese beiden Zustände als Zustände mit verschiedenem Drehimpuls. Sie schlugen vor, dem Elektron einen Eigendrehimpuls oder *Spin* zuzuordnen, der durch die Spinquantenzahl s gekennzeichnet ist. In Analogie zu der Beziehung zwischen der Nebenquantenzahl l und dem Bahndrehimpuls wurde dem Elektronenspin eine Größe $|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ zugeschrieben. In den Alkalimetallspektren müssen die Linien in Dubletts aufspalten, wenn der Drehimpuls des Valenzelektrons zwei und nur zwei verschiedene Orientierungen zu irgendeiner physikalisch gegebenen Achse annehmen kann; in diesem Falle sind die Komponenten in Richtung dieser Achse durch eine Quantenzahl m_s (analog zu m_l) spezifiziert; diese *Spinquantenzahl* kann nur die Werte $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ annehmen. Abb. 14.11 verdeutlicht diese Beziehungen.

Das magnetogyrische Verhältnis für den Elektronenspin ist $\gamma_s = \frac{-\eta_0 e}{m_e}$, also ge-

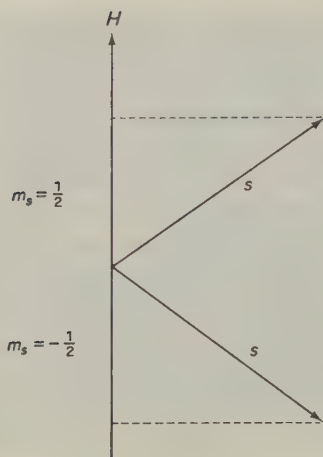


Abb. 14.11 Der Spin \mathbf{s} in einem magnetischen Feld \mathbf{H} kann sich, entsprechend der magnetischen Spinquantenzahl $m_s = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$, nur in zwei Richtungen orientieren. Dem magnetischen Bahnmoment des Valenzelektrons bei Alkalimetallen überlagert sich das Spinnmoment, so daß die Spektrallinien als Dubletts auftreten.

rade doppelt* so groß wie das für das magnetische Bahnmoment ($\gamma = \frac{-\eta_0 e}{2m_e}$, S. 756). Für das magnetische Moment des Elektrons gilt daher

$$|\mu| = \gamma_s |s| = \frac{-\eta_0 e}{m_e} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

Eine glänzende experimentelle Demonstration der Tatsache, daß das »sich um seine Achse drehende Elektron« sich wie ein kleiner Magnet verhält, ist der berühmte STERN-GERLACH-Versuch: Ein feiner Strahl von Alkalimetallatomen wird durch ein starkes inhomogenes Magnetfeld in zwei Einzelstrahlen aufgetrennt. Die Deutung dieses Versuches zeigte, daß der Effekt nur vom äußersten Elektron, also vom Valenzelektron, des Alkalimetallatoms herrühren kann; dieses Elektron kann die Spinquantenzahl $m_s = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ besitzen. Die Aufspaltung der Atome in zwei verschiedene Strahlen ist also eine Konsequenz der zwei verschiedenen Spinorientierungen der ungepaarten Elektronen.

Das Konzept des Elektronenspins erschien zunächst wie eine unabhängige Hypothese, die auf irgendeine Weise in die Theorie eingefügt werden mußte. Da in der Theorie der Wellenmechanik zu jeder Dimension, in der sich ein Elektron bewegen kann, eine Quantenzahl gehört, würden den vier Quantenzahlen n , l , m_l und m_s vier Dimensionen entsprechen.

Die Einbeziehung einer vierten Dimension bei physikalischen Betrachtungen wurde berühmt durch die Einsteinsche Relativitätstheorie, bei der physikalische Ereignisse in einer vierdimensionalen Welt aus drei Raumkoordinaten und einer Zeitkoordinate beschrieben werden. Als der Engländer PAUL DIRAC, ein theoretischer Physiker, eine relativistische Form der Wellenmechanik für das Elektron ausarbeitete, fand er, daß die Spineigenschaft eines Elektrons eine natürliche Kon-

* Sehr genaue experimentelle Untersuchungen zeigten, daß der Wert dieses Faktors, in Übereinstimmung mit der Relativitätstheorie, $g_e = 2,0023$ ist.

sequenz seiner Theorie ist; eine besondere Spinhypothese war also nicht mehr notwendig.

Für eine eingehendere Diskussion der DIRACschen Theorie empfiehlt sich der ausgezeichnete Beitrag von R. R. POWELL, *Relativistic Quantum Chemistry*, J. Chem. Ed. 45 (1968) 558. POWELL zeigt, daß die wasserstoffähnlichen Orbitale (Orbitale ungepaarter Elektronen) in der DIRACschen Theorie keine Knoten haben. Wenn wir das Zitat von Thomas von Aquin zu Beginn des 13. Kapitels überdenken, dann müssen wir schließen, daß sich Engel wie Teilchen ohne Spin verhalten.

16. Spinpostulate

Um die Spineigenschaften von Teilchen in einer nichtrelativistischen Quantenmechanik unterzubringen, müssen wir noch zwei weitere Postulate zu den bisherigen sieben Postulaten für Teilchen ohne Spin hinzufügen.

VIII. Postulat:

Die Operatoren für den Eigendrehimpuls des Elektrons kommutieren und kombinieren in derselben Weise wie die für gewöhnliche Drehimpulse.

In Analogie zu den Gleichungen im Abschnitt 14-10 können wir also Gleichungen für den Eigendrehimpuls schreiben, indem wir die neue Größe \hat{s} anstelle des Bahndrehimpulses \hat{l} einfügen.

IX. Postulat:

Für ein einzelnes Elektron gibt es nur zwei mögliche Eigenfunktionen von \hat{s}^2 und \hat{s}_z . Diese Eigenfunktionen nennen wir α und β . Die Eigenwertgleichungen lauten:

$$\hat{s}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha, \quad \hat{s}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \quad [14.73]^*$$

und

$$\hat{s}^2 \alpha = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \hbar^2 \alpha, \quad \hat{s}^2 \beta = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \hbar^2 \beta \quad [14.74]$$

Üblicherweise sagt man, daß ein Elektron mit der Spineigenfunktion α einen Spin von $+\frac{1}{2}$ hat; ein Elektron mit der Spineigenfunktion β hätte dann den Spin $-\frac{1}{2}$. Wir müssen uns jedoch darüber klar sein, daß die z-Komponente des Eigendrehimpulses nur dann eine physikalische Bedeutung hat, wenn es irgendeine physikalische Möglichkeit gibt, die z-Achse festzulegen. Es ist daher üblich geworden, die Vektoren für den Eigendrehimpuls so darzustellen, wie es in Abb. 14.11 gezeigt ist; hierin ist die z-Achse durch die Richtung des magnetischen Feldes H festgelegt.

* α und β stellen keine Eigenfunktionen für \hat{s}_x und \hat{s}_y dar; es ist vielmehr

$$\begin{aligned} \hat{s}_x \alpha &= \frac{1}{2} \hbar \beta & \hat{s}_x \beta &= \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ \hat{s}_y \alpha &= \frac{1}{2} i \hbar \beta & \hat{s}_y \beta &= -\frac{1}{2} i \hbar \alpha \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion für ein Elektron kann nun dargestellt werden als das Produkt aus einer Orbitalfunktion und einer Spinfunktion: $\Psi(x, y, z, t)\alpha$ oder $\Psi(x, y, z, t)\beta$. Da die Spinfunktionen α und β keine Funktionen der Raumkoordinaten x , y und z sind, kommutieren der Operator \hat{L} für den Bahndrehimpuls und der Operator \hat{s} für den Eigendrehimpuls miteinander.

17. Das PAULISCHE Ausschließungsprinzip (Pauliverbot)

Bis heute wurde die SCHRÖDINGERSche Wellengleichung exakt nur für das einfachste Atom gelöst: das aus einem einzelnen Elektron und dem positiv geladenen Proton bestehende Wasserstoffatom. Eine wellenmechanische Diskussion komplizierterer Atome aus positivem Kern und mehreren Elektronen in der Atomhülle bereitet zwar keine grundsätzlichen Schwierigkeiten; die Schrödingergleichung läßt sich jedoch für solche Fälle nicht mehr exakt lösen. Recht befriedigende Näherungslösungen werden jedoch durch bestimmte vereinfachende Annahmen ermöglicht. Eine gute Approximation besteht in der Annahme, daß schwerere Kerne von einer kugelsymmetrischen Atomhülle umgeben sind, die alle positiven Ladungen bis auf eine abschirmt. Das Valenzelektron bewegt sich dann im kugelsymmetrischen Feld dieses abgeschirmten Kerns. Wenn man diese *Zentralfeld-Approximation* oder 1-Elektron-Näherung anwendet, kann man die erlaubten stationären Zustände des äußeren Elektrons immer noch durch die vier Quantenzahlen n , l , m_l und m_s klassifizieren.

Es gibt nun eine wichtige Regel für die erlaubten Quantenzahlen, also für die erlaubten Zustände der Elektronen in einem Atom. Dieses *Ausschließungsprinzip* wurde von WOLFGANG PAULI 1924 zunächst in einer eingeschränkten und später in einer allgemeineren Form ausgesprochen. Das Pauliverbot besagt, daß es in der Atomhülle keine Elektronen geben kann, die in allen Quantenzuständen übereinstimmen. Zwei beliebig herausgegriffene Elektronen müssen sich also in mindestens einer der vier Quantenzahlen unterscheiden.

Abb. 14.12 zeigt zwei Elektronen 1 und 2. Zu jedem Elektron gehören drei Raumkoordinaten (x , y und z , von denen hier jedoch nur x und y gezeigt sind) und eine Spinkoordinate, die nur einen von zwei Werten annehmen kann, gekennzeichnet durch einen Pfeil im Diagramm. Wenn wir nun die Raum- und/oder die Spinkoordinaten der zwei Elektronen austauschen, wie diese Abbildung zeigt, dann muß wegen der Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen die Wellenfunktion ψ des Systems entweder gleichbleiben ($\psi \rightarrow \psi$) oder lediglich das Vorzeichen ändern ($\psi \rightarrow -\psi$). Die erste Operation nennen wir ψ -symmetrisch, die zweite ψ -antisymmetrisch. Die gesamte Wellenfunktion eines Elektrons kann als Produkt der Spinkomponente σ (α oder β) und dem Anteil φ der Raumkoordinaten geschrieben werden:

$$\psi = \varphi(x, y, z)\sigma$$

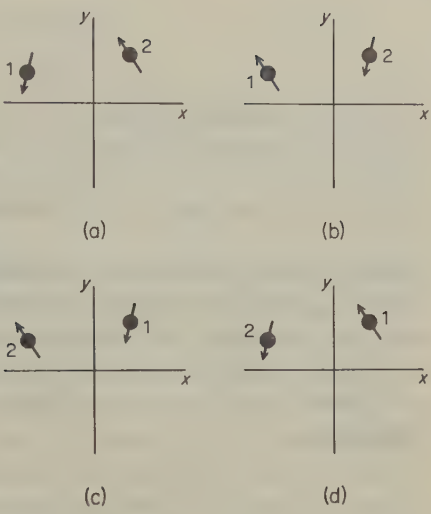


Abb. 14.12 Austausch der Raum- und Spin-Koordinaten für zwei Elektronen. (a) Ursprüngliche Konfiguration; (b) Spinkoordinaten nach dem Austausch; (c) Raumkoordinate nach dem Austausch; (d) Spin- und Raumkoordinate nach dem Austausch.

In seiner allgemeinen Formulierung (unabhängig von der 1-Elektron-Näherung) lautet nun das PAULI-Prinzip:

Eine Wellenfunktion für ein System von Elektronen muß in bezug auf den Austausch der Raum- und Spinkoordinaten für ein beliebiges Paar von Elektronen antisymmetrisch sein ($\psi \rightarrow -\psi$).

Hiernach bedingen sich folgende Übergänge gegenseitig:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi \rightarrow -\varphi \quad \sigma \rightarrow \sigma \\ \varphi \rightarrow \varphi \quad \sigma \rightarrow -\sigma \end{array} \right\} \psi \rightarrow -\psi$$

Die ursprüngliche Formulierung des PAULI-Prinzips stellt einen Sonderfall der allgemeinen Formulierung dar. Als Beispiel wollen wir zwei Elektronen in Zuständen betrachten, die nach der 1-Elektron-Näherung durch die Quantenzahlen $n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}$ und $n_2, l_2, m_{l_2}, m_{s_2}$ spezifiziert sind. Für diesen Fall wäre eine antisymmetrische Funktion:

$$\psi = \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}}(1) \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}, m_{s_2}}(2) - \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}}(2) \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}, m_{s_2}}(1)$$

Wenn wir nun die Koordinaten für die beiden Elektronen (1 und 2) austauschen, muß $\psi \rightarrow -\psi$ sein. Angenommen, für die beiden Elektronen seien alle vier Quantenzahlen gleich; dann ist $\psi = 0$. Ein solcher Zustand kann also nicht existieren. J.C. SLATER hat gezeigt, daß wir die antisymmetrische Wellenfunktion für ein System aus N Elektronen am bequemsten in der Form einer Determinanten schreiben können:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_a(1) \psi_a(2) \dots \psi_a(N) \\ \psi_b(1) \psi_b(2) \dots \psi_b(N) \\ \vdots \\ \psi_n(1) \psi_n(2) \dots \psi_n(N) \end{vmatrix}$$

Hierin bedeuten die Indizes zu den Funktionen ψ die vier Quantenzahlen, die ein Orbital spezifizieren. Tauschen wir nun zwei beliebige Kolonnen aus, dann ändern wir das Vorzeichen der Determinanten. Die Forderung der Antisymmetrie ist also erfüllt. Wenn aber irgendein Satz aus vier Quantenzahlen gleich würde, z. B. $a = b$, dann würden auch zwei Zeilen gleich und die Determinante würde verschwinden.

18. Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die Dublettstruktur der Atomspektren der Alkalimetalle lieferte den ersten spektroskopischen Hinweis auf den Elektronenspin. Denselben Effekt kann man jedoch auch im Spektrum atomaren Wasserstoffes sehen, vorausgesetzt, man arbeitet mit einem Spektrographen hohen Auflösungsvermögens. Als Beispiel wollen wir die H_α -Linie der BALMER-Serie betrachten, die eine charakteristische Feinstruktur besitzt (Abb. 14.13). Diese Linien entstehen durch Übergänge zwischen Energieniveaus mit $n=2$ und $n=3$. In der BOHRschen Theorie und in den Lösungen der Schrödingergleichung für ein spinfreies Elektron sind diese Energieniveaus entartet; zu jedem Energieniveau gehören also mehrere Wellenfunktionen:

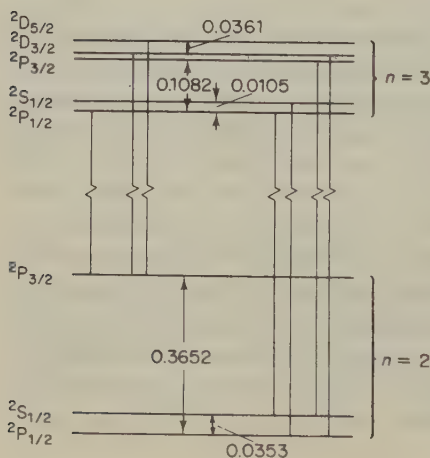


Abb. 14.13 Feinstruktur der H_α -Linie in der Balmer-Serie des Wasserstoffatoms. Die auf die verschiedenen Werte von j zurückzuführende Aufspaltung der Niveaus ist eine Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Aufspaltung der $^2S_{1/2}$ - und $^2P_{1/2}$ -Niveaus kommt durch einen elektrodynamischen Quanteneffekt, die Lamb-Verschiebung zustande. [W. E. Lamb, R. C. Retherford, *Phys. Rev.* 72 (1947) 241. Siehe auch H. G. Kuhn, G.W. Series, *Proc. Roy. Soc. A* 202 (1950) 127.]

$$n = 2 \quad l = 0, 1 \quad 2s, 2p$$

$$n = 3 \quad l = 0, 1, 2 \quad 3s, 3p, 3d$$

In der konventionellen Schreibweise wird ein atomares Energieniveau oder ein Term mit einem Großbuchstaben bezeichnet, und zwar entsprechend der Größe des Bahndrehimpulses $L = \sum l_i$; hierin bedeutet l_i die l -Werte der individuellen Elektronen. Wenn $L = 0, 1, 2, 3 \dots$ ist, dann ist das entsprechende Termsymbol S, P, D, F ...

Das Wasserstoffatom besitzt nur ein Elektron und es ist $L = l$. Der Einheitlichkeit zuliebe werden dennoch die gleichen Termsymbole verwendet:

$$n = 2 \quad S, P$$

$$n = 3 \quad S, P, D$$

Wir haben gesehen, daß bei einem Elektron ohne Spin die Energieniveaus mit $n = 2$ und $n = 3$ entartet sind. Wenn wir nun den Elektronenspin berücksichtigen, dann tritt ein neuer Effekt ein, der die *Entartung aufhebt*; die Terme S, P und D unterscheiden sich nun geringfügig in ihrer Energie. Dieser Effekt, den man *Spin-Bahn-Wechselwirkung* oder *-Kopplung* (spin-orbit interaction) nennt, besteht in einer magnetischen Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Spin und Bahn des Elektrons. Diese Wechselwirkung drückt man gewöhnlich als Beitrag zum Hamiltonoperator in der folgenden Form aus:

$$H_{s.o.} = \xi(r) \hat{l} \cdot \hat{s} \quad [14.75]$$

Hierin ist \hat{l} der Operator des Bahndrehimpulses und \hat{s} der des Eigendrehimpulses des Elektrons.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt folgendermaßen zustande. Das Elektron mit seinem Spin bewegt sich im elektrostatischen Feld des abgeschirmten Kerns. Würde sich umgekehrt der Kern um das stationäre Elektron bewegen, dann würde offensichtlich der Kern ein magnetisches Feld erzeugen, das auf das Elektron einwirkt. Es macht nun keinen Unterschied, welche Ladung wir als bewegt ansehen; das effektive magnetische Feld \mathbf{H} ist immer dasselbe.

Die Wechselwirkungsenergie des magnetischen Spinnmoments $\boldsymbol{\mu}$ des Elektrons mit diesem Magnetfeld ist $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$. Da $\boldsymbol{\mu}$ dem Spin s und \mathbf{H} dem Bahndrehimpuls \mathbf{l} proportional ist, gilt für die Form der Wechselwirkung $\lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$.

Das Ergebnis der magnetischen Wechselwirkung für das Elektron in einem Wasserstoffatom mit dem Kernfeld ist also, daß \mathbf{l} und \mathbf{s} magnetisch gekoppelt sind, wodurch wir eine neue, innere Quantenzahl $j = l \pm s$ erhalten; hierin ist $s = \frac{1}{2}$. Aus diesem Grunde spalten die P- und D-Terme (für $n = 2$) in zwei Komponenten auf, entsprechend den zwei Möglichkeiten für die innere Quantenzahl $j = l + s = \frac{3}{2}$ und $j = l - s = \frac{1}{2}$. Den j -Wert schreibt man als Index zum Termsymbol:

$$n = 2 \quad S_{1/2}, P_{1/2}, P_{3/2}$$

$$n = 3 \quad S_{1/2}, P_{1/2}, P_{3/2}, D_{3/2}, D_{5/2}$$

Die in Abb. 14.13 gezeigte Feinstruktur ist damit zufriedenstellend erklärt.

19. Das Spektrum des Heliums

Das Spektrum des Heliums erwies sich als unerwartet kompliziert. Nach mühseliger Arbeit konnten die zahlreichen Linien Übergängen zwischen Paaren von Energieniveaus zugeordnet werden, die mit ihren Termsymbolen bezeichnet wurden (Abb. 14.14). Das Spektrum muß offenbar durch zwei unabhängige Termschemata erklärt werden; spektrale Übergänge sind nur zwischen Termen desselben Schemas möglich. Diese Trennung in zwei Termschemata war so eindeutig, daß frühere Forscher glaubten, sie hätten es mit zwei verschiedenen Arten von Helium zu tun, die sie *Parahelium* und *Orthohelium* nannten. Heute wissen wir, daß das Parahelium den Singulett- und das Orthohelium den stabilen Triplettzustand des Heliums darstellen.

In erster Näherung können wir eine Wellenfunktion ψ , also ein Atomorbital, für jedes Elektron im Heliumatom angeben; in dieser Funktion kommen dieselben vier Quantenzahlen n , l , m_l und m_s vor, die in der Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom gefunden wurden. Nun können wir natürlich die für das Wasserstoffatom gefundenen Lösungen nicht mehr verwenden, und für das Heliumatom selbst existiert noch keine exakte Lösung dieser Art. Wir können uns aber mit der Vorstellung helfen, daß man ein Elektron im Heliumatom ganz allmählich entweder in den Kern hinein oder vom Kern weg bis zu einem unendlich entfernten Punkt bewegen kann, ohne daß man an irgendeiner Stelle dieses imaginären Vorgangs eine abrupte Änderung in der Wellenfunktion für das andere Elektron finden würde. Aus diesem Grunde kann man eine direkte Analogie annehmen zwischen den Wasserstofforbitalen und einigen angenäherten Heliumorbitalen (1-Elektron-Wellenfunktion). Man spricht also von $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - usw. Orbitalen im Helium und in noch komplizierteren Atomen, obwohl man die exakte Form der Wellenfunktion nicht kennt und möglicherweise sogar das ganze Orbitalmodell zusammenbricht, wenn man versucht, quantitative Berechnungen durchzuführen. Auf die letztere Tatsache werden wir später zurückkommen.

Der Grundzustand des Heliumatoms hat die Elektronenkonfiguration $1s^2$. Zu den zwei Elektronen gehören die folgenden Quantenzahlen:

$$\begin{aligned} n &= 1 & l &= 0 & m_l &= 0 & m_s &= \frac{1}{2} \\ n &= 1 & l &= 0 & m_l &= 0 & m_s &= -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Wir sehen, daß sich die beiden Elektronen im Grundzustand, in Übereinstimmung mit dem Pauliprinzip, durch eine Quantenzahl (m_s) unterscheiden.

Das Termsymbol für den Grundzustand ist 1S . Die allgemeine Formulierung des Termsymbols ist:

$$2S+1L$$

Den Wert für L (Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses aller Elektronen) erhält man aus der Vektorsumme der azimuthalen Quantenzahlen l_i , die den Bahndreh-

impuls der einzelnen Elektronen angeben. Die zu $L = 0, 1, 2, 3$ gehörenden Zustände nennt man S, P, D, F. Die links an diesem Termsymbol hochgestellte Zahl bedeutet die *Multiplizität* $\cdot 2S + 1$ des Terms; hierin bedeutet S die Gesamtspinquantenzahl, die noch durch die Addition der jeweiligen Werte von m_s festgelegt werden muß. Für den Grundzustand des Heliums ist $L = 0$ und $S = 0$; das Zustandssymbol lautet daher $1S$.

Der niedrigste Anregungszustand des Heliums ist der, bei welchem sich ein Elektron in einem Orbital mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ befindet. Die zwei möglichen Elektronenzustände sind $1s^1 2s^1$ und $1s^1 2p^1$. Beim H-Atom hängen die nach der Schrödingergleichung berechneten Energieniveaus nur vom Wert für n und nicht von dem für l ab. Bei Mehrelektronenatomen hängen die nach der 1-Elektron-Wellengleichung berechneten Energieniveaus jedoch stark von den Werten für l ab. Das Termsymbol bezeichnet den Wert von L , so daß die angeregten Zustände S- ($L = 0$) und P-Zustände ($L = 1$) sind. Beim Helium liegen die S-Terme stets unter den P-Termen mit derselben Hauptquantenzahl.

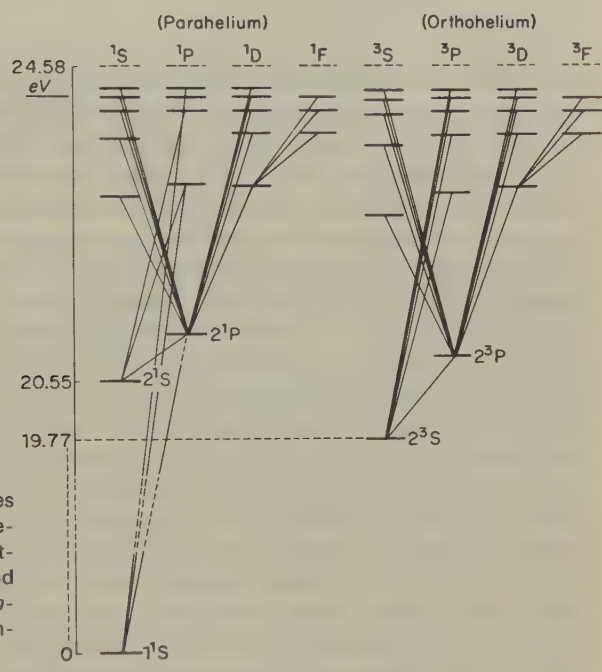


Abb. 14.14 Energieniveaus des Heliumatoms mit seinen zwei getrennten Termschemata: Singulett- und Triplett-Zustand, Para- und Orthohelium. (W. Finkelburg, *Einführung in die Atomphysik* Springer, Berlin 1964.)

Die Existenz von Singulett- und Triplettzuständen des Heliums läßt sich leicht aus der Tatsache erklären, daß die beiden Elektronenspins entweder antiparallel ($S = 0$) oder parallel ($S = 1$) sein können. In jedem Zustand, jedoch nicht im Grundzustand, spaltet also jeder Term in ein Singulett und ein Triplett auf; für den Grundzustand verbietet das Pauliprinzip den Zustand mit $S = 1$. Wir kön-

Multiplizität 1: Singulett, 2: Dublett, 3: Triplett usw.

nen dem Termschema entnehmen, daß die Triplettzustände (für gegebene Werte von n und L) stets niedriger liegen als die Singulettzustände. So liegt z. B. für $n = 2$ der ^3S -Zustand um 6422 cm^{-1} niedriger als der ^1S -Zustand.

Was ist nun der Grund für diese starke Aufspaltung von Termen, die dieselbe Elektronenkonfiguration und dieselben Werte für L besitzen, sich jedoch in ihrem Gesamtspin unterscheiden? Zunächst wollen wir in aller Deutlichkeit feststellen, daß diese Energiedifferenz *nicht* auf irgendeine magnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Spins zurückzuführen ist. Eine solche magnetische Wechselwirkung existiert, sie ist jedoch verschwindend klein gegenüber den beobachteten Energiedifferenzen der Zustände $1s^1 2s^1 ^1\text{S}$ und $1s^1 2s^1 ^3\text{S}$. Diese Termaufspaltung ist tatsächlich zurückzuführen auf Unterschiede in der elektrostatischen Wechselwirkung in einem System, das aus einem zweifach positiv geladenen Kern und zwei Elektronen in der Atomhülle besteht. Für die elektrostatische Energie der beiden Zustände können wir schreiben:

$$^1\text{S} \quad E = F_0 + G_0$$

$$^3\text{S} \quad E = F_0 - G_0$$

Die beiden Energiegrößen F_0 und G_0 stellen Integrale dar, die man bei der quantenmechanischen Berechnung der Energie des Systems erhält. F_0 nennt man das *Coulombsche Integral* und G_0 das *Austauschintegral*. Eine theoretische Berechnung dieser Energieintegrale wäre für die meisten Zustände sehr schwierig, aus spektroskopischen Daten können wir jedoch genaue experimentelle Werte entnehmen.

Die Austauschenergie ist ein spezifisch quantenmechanischer Effekt; wir können aber versuchen, ihn qualitativ zu deuten. Im ^3S -Zustand haben die beiden Elektronen denselben Spin. Da sie sich auf verschiedenen Orbitalen befinden, nämlich $1s$ und $2s$, wird das PAULISCHE Prinzip nicht verletzt. Dennoch müssen sich die beiden Elektronen mit demselben Spin voneinander fernhalten. Die Angabe der Orbitale stellt einfach die Beschreibung von Ort und Geschwindigkeit der Elektronen in »Kurzschrift« dar. Wenn das $1s$ - und $2s$ -Elektron mit ihrem parallelen Spin versuchen würden, »sich im selben Bereich des Atoms aufzuhalten«, dann würde das strenge Pauliverbot dies verhindern. Andererseits besteht für den ^1S -Zustand, in dem die beiden Elektronen antiparallelen Spin besitzen, kein Pauliverbot; sie können sich also im selben Bereich aufhalten. Die elektrostatische Abstoßung wird also im Singulettzustand wesentlich höher sein als im Triplettzustand. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist zwar auf eine elektrostatische Wechselwirkung zurückzuführen; grundsätzlich wird sie jedoch durch quantenmechanische Effekte beherrscht. Da es sich hier um eine nichtklassische Wechselwirkung handelt, sollte man eigentlich nicht versuchen, eine konventionell-physikalische Deutung zu geben.

Zusammenfassend können wir sagen, daß sowohl die (notwendige) Antisymmetrie der Wellenfunktion als auch die verschiedene Form der Singulett- und Triplettfunktionen für den Spin dafür verantwortlich sind, daß sich die Raumkomponenten der Singulett- und Triplettfunktionen unterscheiden und damit zu einer verschiedenen räumlichen Ladungsverteilung führen.

Wir haben nun die allgemeine Struktur des Termdiagramms des Heliums erklärt, – einmal durch eine starke elektrostatische Coulombwechselwirkung, die zur Aufspaltung von Termen mit verschiedenem L führt, zum anderen durch eine starke elektrostatische Austauschwechselwirkung, die zu einer Aufspaltung der Terme mit gleichem L , aber verschiedenem S führt. Noch nicht in unsere Betrachtungen einbezogen haben wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die für die Feinstruktur im Spektrum des atomaren Wasserstoffs verantwortlich ist und die auch beim Helium auftreten und zu einer Feinstruktur führen sollte. Dies trifft zu; die Aufspaltung ist allerdings zu klein, als daß man sie im Termdiagramm der Abb. 14.14 zeigen könnte.

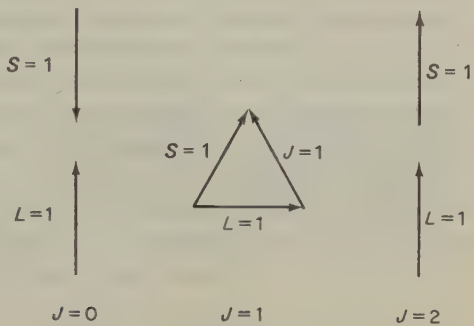


Abb. 14.15 Ermittlung der inneren Quantenzahl J durch Vektoraddition von L und S .

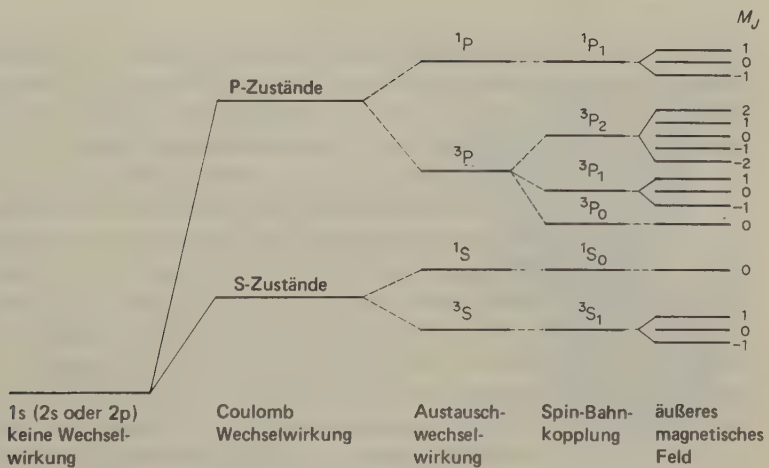


Abb. 14.16 Schematisches Diagramm für die Aufspaltung eines angeregten Zustandes des Heliumatoms (1 Elektron angehoben von $n=1$ auf $n=2$) in verschiedene energetische Unter-niveaus durch interne elektrostatische und magnetische Wechselwirkungen sowie durch ein äußeres magnetisches Feld. Wenn alle Entartungen aufgehoben sind, können 16 verschiedene Energieniveaus beobachtet werden. Dies folgt aus den 8 verschiedenen Orbitalen für ein angeregtes Elektron ($n=2$) unter Berücksichtigung des Elektronenspins. (Die Energieskala dieses Diagramms ist nicht maßstäblich.)

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl L und die Gesamtspinquantenzahl S für einen Term können zu einer neuen *inneren Quantenzahl* J kombiniert werden; Zustände mit verschiedenen Werten von J spalten durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung auf. Bei den ^1S -Zuständen des Heliums kann J nur den Wert 0 annehmen, da $L = 0$ und $S = 0$ sind. Für den ^3S -Term mit $L = 0$ und $S = 1$ muß $J = 1$ sein. Auch für den ^1P -Zustand mit $L = 1$ und $S = 0$ kann J nur den Wert 1 annehmen. Für den Zustand ^3P kann J jedoch die Werte 2, 1 oder 0 annehmen. Abb. 14.15 zeigt, wie man die innere Quantenzahl als Ergebnis einer Vektoraddition aus L und S erhalten kann.

Das Zuordnungsdiagramm für die erste Gruppe angeregter Zustände des atomaren Heliums zeigt Abb. 14.16. Zunächst werden in diesem Schema alle Möglichkeiten der inneren Wechselwirkung berücksichtigt; in der letzten Spalte wird dann auch die Wirkung eines äußeren magnetischen Feldes gezeigt. Wenn durch das äußere Feld eine Vorzugsachse eingeführt wird, kann der kombinierte Gesamtdrehimpuls (aus Bahn- und Eigendrehimpuls, gekennzeichnet durch den Wert von J) nur die Richtungen relativ zur Feldrichtung annehmen, die Komponenten der Größe $M_J \hbar (M_J = J, J - 1, \dots, -J)$ in der Feldrichtung besitzen. Dieser Effekt ist völlig analog der »Raumquantelung« durch die azimutale Quantenzahl l , die bei der Diskussion des Wasserstoffatoms auftrat (s. Abb. 14.6).

20. Vektormodell des Atoms

Das am Beispiel des Heliumatoms entwickelte Bild für die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen zwei Elektronen kann auf Atome mit beliebiger Zahl von Elektronen erweitert werden. Eine anschauliche Methode zur Betrachtung dieser Wechselwirkungen liefert auch das *Vektormodell* des Atoms.

Wir haben gesehen, wie der Vektor eines Drehimpulses mit einem äußeren Feld in Wechselwirkung tritt und um seine Achse präzediert. In ähnlicher Weise können die Vektoren der Drehimpulse zweier Elektronen in einem Atom koppeln und einen resultierenden Gesamtdrehimpuls liefern; jeder der individuellen Vektoren präzediert dann um den resultierenden Vektor. Wir müssen jedoch die zwei verschiedenen Arten des Drehimpulses im Auge behalten, nämlich den Eigendrehimpuls oder Spin des Elektrons und den durch die Bewegung des Elektrons um den Kern hervorgerufenen Bahndrehimpuls.

Die Art der Wechselwirkung zwischen diesen Drehimpulsen ist unter der Bezeichnung RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung* bekannt geworden. Das folgende Schema zeigt, wie hiernach die Momente der verschiedenen Elektronen kombinieren.

* Das RUSSELL-SAUNDERS-Schema läßt sich nur auf leichtere Atome anwenden. Bei schwereren Atomen führt die höhere Kernladung zu einer starken Kopplung zwischen den Eigendrehimpulsen s_i und den Bahndrehimpulsen l_i jedes Elektrons. Dies ist auf Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen und liefert eine resultierende j_i .

- a) Die einzelnen Elektronenspins s_i kombinieren unter Bildung eines resultierenden Gesamtspins

$$\sum_i s_i = S$$

Der Wert der Gesamtspinquantenzahl muß ein Vielfaches von $\frac{1}{2}$ oder 1 betragen, er kann auch 0 sein. Drei Spins von $+\frac{1}{2}$ geben z.B. einen Gesamtspin von $\frac{3}{2}$ oder $\frac{1}{2}$. Zwei Spins von $\frac{1}{2}$ geben einen Gesamtspin von 1 oder 0.

- b) Die einzelnen Bahndrehimpulse kombinieren unter Bildung eines resultierenden Gesamtdrehimpulses L :

$$\sum_i l_i = L$$

Durch die Raumquantelung kann die Quantenzahl L nur Werte ganzer Zahlen annehmen. Die Kombination der Werte von l_i kann als eine gequantelte Vektoraddition der zugehörigen Drehimpulse aufgefaßt werden, die um die Resultierende L präzedieren. Dies zeigt Abb. 14.17. Als Beispiel betrachten wir die Konfiguration $2p^1 3p^1$. Die azimuthalen Quantenzahlen $l_1 = 1$ und $l_2 = 1$ können vektoriell addiert werden und geben dabei Werte für L von 0, 1 oder 2; diese charakterisieren den S-, P- und D-Zustand.

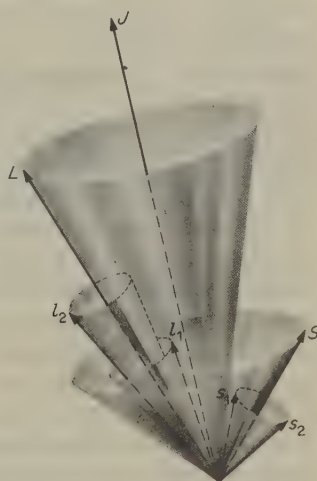


Abb. 14.17 Die Russell-Saunders-Kopplung. Durch Vektoraddition von l_1 und l_2 entsteht der resultierende Bahndrehimpuls L . Durch Kombination von s_1 und s_2 erhält man den resultierenden Eigendrehimpuls S . Aus L und S erhält man den resultierenden Gesamtdrehimpuls J ; L und S präzedieren um den Vektor von J .

- c) Die zwei Resultierenden L und S stellen den gesamten Bahndrehimpuls und das gesamte Spinmoment der Elektronen im Atom dar. Die zugehörigen Vektoren für Bahn- und Spinmoment entsprechen Vektoren des magnetischen Felds, die magnetische Kräfte aufeinander ausüben. Sie können zu einem resultierenden Gesamtdrehimpuls J zusammengefaßt werden, dem die *innere*

Quantenzahl J zugeordnet wird. Dieser Gesamtdrehimpuls stellt die totale Resultierende sämtlicher Drehimpulse der Elektronen im Atom dar und ist in den Werten $J(J+1)\hbar$ gequantelt.

In Abwesenheit eines äußeren Feldes muß der totale Drehimpuls des Atoms konstant sein. L und S präzedieren daher um ihre Resultierende J (Abb. 14.17).

Die verschiedenen Energieniveaus oder Spektraltermen eines Atoms werden mit Symbolen bezeichnet, die auf diesem Modell beruhen. Das Termsymbol lautet in allgemeiner Form:

$$^{2S+1}L_J$$

Die resultierende Bahndrehimpulsquantenzahl L (für Atome und Ionen mit mehreren Elektronen) und die Bahndrehimpulsquantenzahl l (bei wasserstoffähnlichen Atomen und Ionen) entsprechen einander; sie legen den Termcharakter des jeweiligen Atoms oder Ions fest. Bei Werten von $L = 0, 1, 2, 3$ spricht man von S-, P-, D-, F-Termen. Links oben an das Termsymbol schreibt man die *Multiplizität* des Terms, rechts unten die resultierende innere Quantenzahl. Die Multiplizität der Spektraltermen wird also von der resultierenden Spinquantenzahl S bestimmt. Bei gerader Elektronenzahl kann $S = 0, 1, 2, 3$ sein; dies entspricht Singulett-, Triplett-, Quintett- und Septettzuständen. (Diese Bezeichnung entspricht der Aufspaltung der Spektrallinien.) Bei ungerader Elektronenzahl kann $S = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ sein; dies entspricht Dublett-, Quartett-, Sextett- und Oktettzuständen. Für $L > S$ gibt die Multiplizität zugleich die Zahl der Werte von J für den betreffenden Zustand.

Nach unserer Übereinkunft würde das Termsymbol $^2S_{1/2}$ einen Zustand mit der Multiplizität $2S+1=2$ (Dublett), also mit $S = \frac{1}{2}$ bezeichnen; außerdem sind $L = 0$ und $J = \frac{1}{2}$. Ausgesprochen wird dieses Symbol »Dublett-S-einhalb«.

Wir wollen nun versuchen, mit dem Vektormodell das Spektrum des Lithiumatoms zu deuten. Die Elektronenkonfiguration des Lithiums im Grundzustand ist $1s^2 2s^1$. Bei abgeschlossenen Elektronenschalen sind alle bei einer vorgegebenen Hauptquantenzahl n möglichen Zustände besetzt (z. B. $1s^2$ beim Li). In diesem Falle kompensieren sich die Bahn- und die Eigendrehimpulse der Elektronen gegenseitig; dies bedeutet aber, daß der resultierende Gesamtdrehimpuls für diese abgeschlossene Elektronenschale null ist und im Termschema nicht berücksichtigt zu werden braucht. Für das $2s$ -Elektron ist $l = 0$ und $s = \frac{1}{2}$. Hiernach ist $L = 0$, $S = \frac{1}{2}$ und $J = \frac{1}{2}$. Der Grundzustand des Lithiums ist daher $1s^2 2s$ oder $^2S_{1/2}$. Wenn sich das *Leuchtelektron* im angeregten Zustand $1s^2 2p$ befindet, ist $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$ und $J = \frac{3}{2}$ oder $\frac{1}{2}$. Die Elektronenzustände sind also $1s^2 2p$ oder, in anderer Bezeichnung, $^2P_{3/2, 1/2}$. Sie müssen sich etwas in ihrer Energie unterscheiden; die einem Übergang zwischen dem Grundzustand 2S und dem ersten angeregten Zustand 2P entsprechende Spektrallinie muß also ein nahe beieinanderliegendes Dublett sein. Dies trifft zu; die erste Beobachtung solcher Dubletts in den Spektren der Alkalimetalle führte zur Entdeckung des Elektronenspins. (Das Absorptionsspektrum des Kaliumdampfes wurde schon in Abb. 13.7 gezeigt.)

Die verschiedenen Energieniveaus des Lithiumatoms sind in Abb. 14.18 gezeigt.

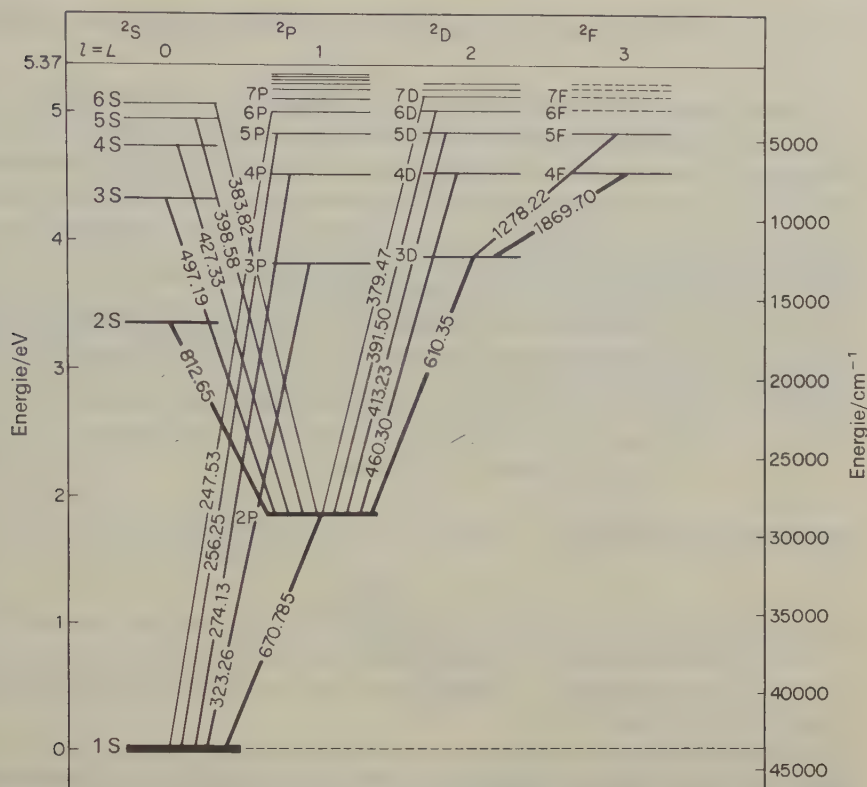


Abb. 14.18 Schema der Energieniveaus des Li-Atoms. Die Verbindungslinien zwischen den Niveaus bedeuten die Übergänge; die Wellenlängen der zugehörigen Spektrallinien sind in nm angegeben. Die Dublettstruktur der Linien wurde nicht berücksichtigt. Gestrichelt eingetragene Niveaus kennzeichnen berechnete, jedoch noch nicht beobachtete Niveaus.

Für die Übergänge zwischen diesen Niveaus gelten bestimmte *Auswahlregeln*. Diese lauten

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta L = \pm 1$$

Dies bedeutet, daß nur solche Übergänge möglich sind, bei denen sich die resultierende innere Quantenzahl J nicht oder um einen Wert von 1, und die resultierende Bahndrehimpulsquantenzahl L um 1 ändert. In Abb. 14.18 sind einige der niederen Übergänge im Lithiumatom gezeigt; jedem solchen Übergang entspricht eine Linie im Spektrum des Lithiums (Übergang von unten nach oben: Absorption, von oben nach unten: Emission.)

21. Atomorbitale und Energieniveaus: Die Variationsmethode

Die Quantenmechanik liefert uns eine exakte Lösung für das Wasserstoffatom. Sowohl die Energieniveaus als auch die Elektronenverteilungen lassen sich genau berechnen. Experimentelle Messungen dieser Größen können nur annähernd so gut sein wie diese theoretischen Werte. Nicht so rosig ist die Situation schon beim nächsten Atom, dem Helium mit zwei Elektronen und einer Kernladung von $+2$. Die Schrödingergleichung läßt sich für dieses System zwar formulieren, jedoch nicht exakt durch analytische Methoden lösen.

Abb. 14.19 zeigt schematisch das Helium als System aus einer doppelt geladenen, positiven Punktladung und zwei Elektronen. In atomaren Einheiten gilt für die potentielle Energie dieses Systems:

$$U = -\frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad [14.76]$$

Die Schrödingergleichung für diesen Fall lautet daher:

$$\left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + 2 \left(E + \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \psi = 0 \quad [14.77]$$

In dieser Gleichung bedeuten ∇_1^2 und ∇_2^2 die LAPLACE-Operatoren für die Koordinaten der Elektronen 1 und 2.

Die Schwierigkeit liegt in dem Term $1/r_{12}$ für die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen. Wegen dieses Terms können wir die Variablen – die Koordinaten der Elektronen 1 und 2 – nicht separieren.

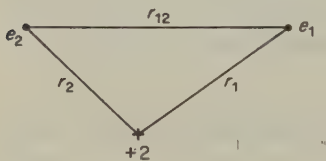


Abb. 14.19 Koordinaten für das Heliumatom.

Glücklicherweise gibt es sehr gute Näherungsmethoden, mit denen sich brauchbare und in einigen Fällen sogar nahezu exakte Lösungen für solche Fälle erhalten lassen. Zunächst wollen wir die *Variationsmethode* kennenlernen. Sie stellt eine der modernsten theoretischen Methoden zur Berechnung von Atom- und Molekülstrukturen dar und sollte daher von jedem Chemiestudenten verstanden werden.

Die Schrödingergleichung lautet in der Operatorform der Gl. [13.51]:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Wir multiplizieren nun jede Seite der Gleichung mit ψ^* und integrieren anschließend über alle Raumkoordinaten:

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* E \psi d\tau$$

Da E eine Konstante ist, können wir sie vor das Integral setzen:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad [14.78]$$

In dieser Gleichung wird die Energie des Systems durch die korrekte Wellenfunktion ψ , die Lösung der Schrödingergleichung, ausgedrückt. (Die Gültigkeit dieser Beziehung kann gezeigt werden, wenn man sie auf das Wasserstoffatom anwendet und $\psi_{1s} = \pi^{-1/2} e^{-r}$ setzt.)

Was nützt uns jedoch [14.78], wenn wir nicht die korrekte Lösung für ψ kennen? Nehmen wir einmal an, wir hätten einen geschätzten Näherungswert $\psi^{(1)}$, der eine ebenfalls angenommene, plausible Elektronenverteilung ausdrückt. Wenn wir diesen Schätzwert $\psi^{(1)}$ in [14.78] einsetzen, erhalten wir:

$$E^{(1)} = \frac{\int \psi^{*(1)} \hat{H} \psi^{(1)} d\tau}{\int \psi^{*(1)} \psi^{(1)} d\tau}$$

Die mit einem Schätzwert von $\psi^{(1)}$ berechnete Energie des Systems muß größer als die tatsächliche Energie oder im Grenzfalle gleich groß wie diese sein:

$$E^{(1)} \geq E$$

Dieses Prinzip läßt sich jedoch nur für den niedrigsten Zustand einer bestimmten Elektronenkonfiguration anwenden. Die geschätzte Funktion $\psi^{(1)}$ muß außerdem einigen Beschränkungen unterworfen sein, die durch die gegebene Elektronensymmetrie, das Pauliprinzip und andere Faktoren gegeben sind.

Die Variationsmethode ist nicht auf die Schrödingergleichung beschränkt; sie wurde zuerst von RAYLEIGH und RITZ gefunden und auf Schwingungsprobleme angewandt. Nach H. SHULL läßt sich das Variationstheorem folgendermaßen beweisen. Wir gehen von einem vollständigen Satz von Eigenfunktionen ψ_i von \hat{H} aus; es sei $\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i$. Wir betrachten nun den Erwartungswert für die Energie einer willkürlichen, normierten Funktion Φ für den Raum, der durch die Eigenfunktionen von \hat{H} ausgefüllt wird. Wir können diese Raumfunktion dann folgendermaßen darstellen:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \psi_i \quad \text{mit} \quad \int \Phi^* \Phi d\tau = 1$$

Es ist nun:

$$\begin{aligned} J &= \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \\ &= \int (\sum c_i \psi_i^*) \hat{H} (\sum c_j \psi_j) d\tau \\ &= \sum c_i^2 E_i \end{aligned}$$

Wenn nämlich $i \neq j$ ist, dann ist

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$$

Folglich ist

$$J = \sum c_i^2 E_i$$

Wir ordnen nun die Werte für E_i in einer monotonen, nicht abnehmenden Reihenfolge $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$

Anschließend kann in jedem Term der Summe (A) der Wert für E_i durch E_0 ersetzt werden, vorausgesetzt, daß wir den Wert der Summe niemals haben zunehmen, möglicherweise jedoch abnehmen lassen. Es ist daher

$$J = \sum c_i^2 E_i \geq \sum c_i^2 E_0 = E_0 \sum c_i^2$$

Aus der Normierungsbedingung für Φ folgt $\sum c_i^2 = 1$; es ist also $J \geq E_0$. Hiermit ist das Variationsprinzip bewiesen, welches besagt, daß der aus der Funktion Φ berechnete Erwartungswert von E einen oberen Grenzwert für die wirkliche Energie E_0 des Grundzustandes darstellt.

Die Prozedur der Variationsmethode ist nun deutlich geworden. Wir müssen so lange neue Werte für ψ ausprobieren, bis sich die berechnete Energie nicht mehr ändert oder bis wir uns damit zufriedengeben, daß die von uns versuchsweise eingesetzte Funktion die Grenze ihrer Möglichkeiten erreicht hat. Für das Auffinden des besten Wertes von ψ für jede besondere Form gibt es systematische mathematische Methoden. Wir können die Variationsmethode als eine mit System betriebene Bemühung auffassen, die Elektronenverteilung zu finden, die die Natur für ein bestimmtes Atom oder eine bestimmte Molekel gewählt hat. Dabei ist die Elektronenverteilung des Grundzustandes natürlich die mit der niedrigstmöglichen Energie.

22. Das Heliumatom

Gerüstet mit der Variationsmethode können wir nun erneut das Heliumatom in Angriff nehmen. Wenn wir den Einfluß des einen Elektrons auf die Bewegung des anderen einfach vernachlässigen würden, dann könnten wir annehmen, daß sich jedes Elektron im Felde eines He^+ -Ions bewegt und ein wasserstoffähnliches Atomorbital besitzt.* Unter Berücksichtigung der richtigen Spinfunktion würden wir dann für den 1S -Grundzustand die folgende Beziehung bekommen:

$$1\text{S}: \psi = e^{-Zr_1} \cdot e^{-Zr_2} \cdot \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad [14.79]$$

Hierin bedeutet Z die Kernladungszahl ($Z = 2$). Die nach [14.79] und [14.78] berechnete Energie beträgt $-74,81 \text{ eV}$; der experimentelle Wert ist $-78,99 \text{ eV}$.

Die Diskrepanz zwischen den beiden Werten zeigt, daß der Effekt der Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen beträchtlich ist und nicht vernachlässigt

* Die Wellenfunktion für das Elektron (1) ist $1s(1) = e^{-Zr_1}$, die für Elektron (2) $1s(2) = e^{-Zr_2}$. Die Funktion für die Wahrscheinlichkeit, gleichzeitig Elektron (1) in $1s(1)$ und Elektron (2) in $1s(2)$ zu finden, ist das Produkt beider Wellenfunktionen.

werden kann; durch diese Wechselwirkung wird die gesamte Elektronendichteverteilung verändert. Die sich hieraus ergebende Änderung der Energie des Systems nennt man die *Korrelationsenergie*.

Als nächstes wollen wir es mit der folgenden Wellenfunktion versuchen:

$$\psi^{(2)} = e^{-Z'r_1} \cdot e^{-Z'r_2} \quad [14.80]$$

Dies ist nahezu dieselbe Funktion wie die zunächst angewendete; lediglich ist jetzt Z' ein variabler Parameter, den man so lange verändern kann, bis ein Minimalwert der Energie gefunden wird.*

Die Einführung eines solchen variablen Parameters Z' ist bei der Anwendung der Variationsmethode auf Atome und Molekeln sehr gebräuchlich. Durch eine Veränderung von Z' verändert man auch die Elektronenverteilung; diese dehnt sich aus für $Z' < Z$, sie zieht sich zusammen für $Z' > Z$. Wir nennen diese Operation daher die *Anpassung des Skalenfaktors*. In dem hier behandelten Fall erhalten wir ein Minimum der Energie für $Z' = Z - 5/16 = 27/16$. Der hiernach berechnete Energiebetrag ist $E^{(2)} = -77,47 \text{ eV}$.

Wir können die Wellenfunktion [14.80] mit $Z' < 2$ so deuten, als ob jedes Elektron den Kern partiell vom anderen Elektron abschirmt, so daß die wirksame Ladung von $+2$ auf $+27/16$ verringert wird. Man könnte nun denken, daß die niedrigere Effektivladung eine höhere und nicht eine niedrigere Energie bewirkt; je niedriger die effektive Kernladung, um so weniger negativ ist ja die Energie des Elektrons im Kernfeld. Die Antwort auf dieses Paradoxon liegt darin, daß die niedrigere Effektivladung eine *niedrigere kinetische Energie* des Elektrons zur Folge hat; dadurch wird der Effekt der höheren potentiellen Energie mehr als ausgeglichen. Die niedrigere Effektivladung führt zu einer Ausdehnung der »Elektronenwolke« im Umkreis des Kerns; das Elektron verfügt also über einen größeren Bewegungsraum. Wie schon am Beispiel des »Teilchens im Kasten« (13-20) gezeigt wurde, bewirkt die zunehmende Delokalisierung des Elektrons eine Erniedrigung der kinetischen Energie.

Das Ergebnis unserer Rechnung zeigt, daß wir durch die Einführung des Skalenfaktors immer noch nicht die höchste Stabilität für dieses System erreicht haben. Höchstwahrscheinlich haben wir unserem Modellheliumatom erlaubt, sich zu sehr auszudehnen. Wir möchten also gerne, daß sich das Heliumatom etwas weniger ausdehnt und daß gleichzeitig ein Elektron vom anderen so weit wie möglich entfernt bleibt. Wir machen also unsere Rechnung mit einer nochmals veränderten Wellenfunktion, in die wir einen Ausdruck eingefügt haben, der die beiden Elektronen gewissermaßen in maximalem Abstand hält:

$$\psi^{(3)} = (1 + br_{12}) \cdot e^{-Z'r_1} e^{-Z'r_2} \quad [14.81]$$

Diese Funktion wird mit zunehmendem Wert für r_{12} größer, sie tendiert also in

* Es empfiehlt sich sehr, die Lösung dieses Problems in dem Lehrbuch von PAULING und WILSON, *Introduction to Quantum mechanics*, zu verfolgen: McGraw-Hill, New York 1935.

die gewünschte Richtung. Die Parameter zur Minimierung der Energie haben die Werte $b = 0,364$ und $Z' = 2 - 0,151$. Die hiermit berechnete Energie beträgt $-78,64$ eV, liegt also ganz nahe bei dem experimentell bestimmten Wert von $-78,99$ eV. Wohl die genaueste Variationsfunktion hat HYLLEAAS 1930 aufgestellt; diese enthält 14 Parameter und liefert eine Energie, die mit dem experimentellen Wert genau übereinstimmt.

23. Schwerere Atome, das selbstkonsistente Feld

Mit zunehmender Ordnungszahl Z und daher mit zunehmender Elektronenzahl wird die Anwendung der Quantenmechanik auf Atome immer schwieriger. Einige besondere Fälle erlauben eine vereinfachte Behandlung; hierzu gehören Edelgase und Ionen mit abgeschlossener äußerer Elektronenschale, Atome mit *einem* Valenzelektron wie die Alkalimetalle sowie Atome, denen in der äußersten Schale nur noch ein Elektron bis zum Abschluß dieser Schale fehlt (Halogene).

Die meisten theoretischen Berechnungen an Atomen mit vielen Elektronen beruhen auf der von DOUGLAS HARTREE entwickelten Methode des *selbstkonsistenten Feldes*; dieses stellt eine Abwandlung der Variationsmethode dar. Hartree machte die vereinfachende Annahme, daß sich jedes Elektron in einem kugelsymmetrischen Feld bewegt, das durch die Überlagerung des Kernfeldes mit dem durch alle Elektronen erzeugten Feld entsteht; von letzterem wird angenommen, daß es durch zeitliche Mittelung kugelsymmetrisch ist, daß man also gewissermaßen eine verschmierte Ladungsverteilung hat. Der große Vorzug dieser Approximation ist, daß man nun die Schrödingergleichung numerisch lösen kann. Solange nämlich ein Elektron eine potentielle Energie $U(r_j)$ mit Kugelsymmetrie besitzt, kann man die Schrödingergleichung für alle N Elektronen des Atoms in N Gleichungen zerlegen; zu jedem Elektron gehört dann eine Gleichung. Man bestimmt also die Ladungsverteilung, die durch alle Elektronen mit Ausnahme des jeweils interessierenden zustande kommt, näherungsweise durch 1-Elektron-Wellenfunktionen (wasserstoffähnliche Wellenfunktionen) unter Verwendung *effektiver* Kernladungszahlen Z . Die Wellenfunktion des interessierenden Elektrons erhält man dann durch eine numerische Lösung der Schrödingergleichung. Diesen Prozeß kann man beliebig oft wiederholen; durch Iteration werden die Wellenfunktionen so lange verbessert, bis die Veränderungen vernachlässigt werden können. Einen so erhaltenen Satz von Orbitalen nennt man selbstkonsistent.

Die auf diese Weise gewonnenen 1-Elektron-Wellenfunktionen (Orbitale) lassen sich auf gewohnte Weise durch die vier Quantenzahlen n , l , m_l und m_s spezifizieren. Die Eigenschaft der Selbstkonsistenz solcher Orbitalsätze darf uns natürlich nicht darüber hinwegtäuschen, daß sie keine exakte Lösung des Problems darstellen; die Elektronen erfahren ja in Wirklichkeit eine Folge momentaner Feldveränderungen durch benachbarte Elektronen und nicht die Wirkung eines gemittelten, »verschmierten« Feldes. Die Schrödingergleichung für ein Atom mit N Elektronen

kann also nach Hartree aus einem Hamiltonoperator der folgenden Form erhalten werden:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m} + U_j(r_j) \right] \quad [14.82]$$

Unser Problem besteht also in der Lösung von N Funktionen für die einzelnen Elektronen. Da

$$\hat{H}_j \psi_j(r_j) = E_j \psi_j(r_j)$$

ist, stellt die Wellenfunktion für ein System aus N Elektronen das Produkt der Orbitale dar:

$$\psi_N(r_1 \dots r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad [14.83]$$

In dieser vereinfachten Formulierung wurde keine direkte Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt. Jedes beliebig herausgegriffene Elektron spürt also nur das mittlere Potential aller übrigen Elektronen. Der Beitrag eines Elektrons k zu diesem mittleren Potential kann aus seinem Orbital ψ_k berechnet werden. Unter $\psi_k^* \psi_k d\tau_k$ verstehen wir die Wahrscheinlichkeit, mit der wir das Elektron k in einem Raumbereich $d\tau_k = dx_k dy_k dz_k$ finden; die vom Elektron k beigesteuerte Ladungsdichte im Bereich $d\tau_k$ ist also $-e \psi_k^* \psi_k d\tau_k$. Wenn wir nun ein Elektron j herausgreifen, dann gilt für das elektrostatische Potential, das dieses Elektron vom anderen Elektron k erfährt:

$$U_{jk}(r_{jk}) = \int \psi_k^* \psi_k \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} d\tau_k \quad [14.84]$$

Für die gesamte potentielle Energie des Elektrons gilt dann:

$$U_j(r_j) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r_j} + \sum_{k \neq j} \int \frac{\psi_k^* \psi_k}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} e^2 d\tau_k \quad [14.85]$$

Der erste Term berücksichtigt die Wechselwirkung mit dem Kern, der Summenausdruck die Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen.

Nach Hartree wird nun folgende Variationsmethode angewandt:

- (1) Man sucht sich für die N Elektronen des Atoms einen Satz aus N Funktionen ψ_j heraus; diese »Nullfunktionen« bezeichnen wir mit $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_N^{(0)}$.
- (2) Nach [14.85] wird die potentielle Energie des ersten Elektrons aus dem Satz von $N - 1$ Orbitalen $[\psi_2^{(0)} \text{ bis } \psi_N^{(0)}]$ berechnet.
- (3) Man integriert die Schrödingergleichung für das erste Elektron numerisch, um einen neuen Wert für ψ_1 zu erhalten; diesen nennen wir $\psi_1^{(1)}$.
- (4) Mit diesem neuen Wert $\psi_1^{(1)}$ und den alten $\psi_j^{(0)}$ -Werten – ausgenommen $\psi_2^{(0)}$ – berechnen wir das Potential für das zweite Elektron; hierdurch erhalten wir einen neuen Wert $\psi_2^{(1)}$.

- (5) Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis ein ganzer neuer Satz von Orbitalen $\psi_j^{(1)}$ für die N Elektronen vorliegt.
- (6) Den gesamten Zyklus beginnt man nun wieder mit dem zweiten Schritt, wobei die $\psi_j^{(1)}$ -Werte zur Berechnung eines neuen Wertes $\psi_1^{(2)}$ verwendet werden.
- (7) Diese zyklische Serie von Rechenoperationen wird so lange wiederholt, bis sich keine weitere Veränderung in der für die einzelnen Elektronen berechneten potentiellen Energie mehr ergibt.

Wir haben nun die potentielle Energie des selbstkonsistenten Feldes bestimmt und ein Produkt der 1-Elektron-Wellenfunktionen der Form [14.82] erhalten; letztere bezeichnen wir als HARTREE-Funktion ψ_H . Hiermit kann man die Energie eines Atoms unter Verwendung der folgenden Beziehung berechnen:

$$E = \frac{\int \psi_H^* \cdot \hat{H} \psi_H d\tau}{\int \psi_H^* \psi_H d\tau}$$

Aus der Hartreefunktion ψ_H kann man auch eine ganze Anzahl anderer Atom-eigenschaften berechnen, mit Hilfe moderner Computer sogar in recht kurzer Zeit.

Die ursprüngliche Hartreesche Wellenfunktion für ein Atom mit N Elektronen war einfach ein Produkt aus 1-Elektron-Wellenfunktionen. FOCK zeigte dann 1930, daß die Auswirkungen des Elektronenspins auf die Wellenfunktionen noch besser berücksichtigt werden können, wenn man statt der Produkte SLATER-Determinanten verwendet (s. S. 772). Auf diese Weise werden die Wellenfunktionen für die Elektronen antisymmetrisch, wie es ja auch vom Pauliprinzip gefordert wird. Die Methode, ein selbstkonsistentes Feld mit Wellenfunktionen auf der Basis antisymmetrischer Determinanten zu berechnen, nennt man die HARTREE-FOCK-Methode.

Bei den ursprünglichen Hartree-Energien wurden lediglich die Coulomb-Terme F_{ik} berücksichtigt; in den Hartree-Fock-Energien stecken außerdem die Austauschenergien G_{ik} . Bei nicht abgeschlossenen Elektronenschalen muß man mehr als eine Determinantenfunktion anwenden, um Wellenfunktionen zu erhalten, bei denen der gesamte Bahndrehimpuls L und der gesamte Eigendrehimpuls (Gesamtspin S) gequantelt sind. Die azimuthale Quantenzahl m_l und die magnetische Quantenzahl m_s der individuellen Elektronen sind nun keine guten Quantenzahlen mehr, das Konzept eines individuellen Orbitals für jedes Elektron kann also nicht mehr aufrechterhalten werden. Als Beispiel betrachten wir die Konfiguration $1s\ 2s\ ^3S$ des Heliumatoms. Die SLATERSche Wellenfunktion bestünde aus der Summe zweier Determinantenfunktionen:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 2s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 2s\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}$$

Diese beiden Anordnungen unterscheiden sich nur dadurch, daß alle Spins umgeklappt, die magnetischen Quantenzahlen m_s also unterschiedlich zugeordnet

wurden; sie müssen in der Wellenfunktion mit gleichem Gewicht berücksichtigt werden, da es keinen physikalischen Grund für die bevorzugte Wahl der einen oder anderen Anordnung gibt.

Die Hartree-Fock-Theorie lieferte Ergebnisse, die in guter Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Elektronendichten in Atomen stehen; diese wurden durch Röntgen- und Elektronenbeugungsmessungen gewonnen. In Abb. 14.20 werden die experimentellen und theoretischen Werte für das Argon verglichen. Die Differenz zwischen der wahren Energie eines Atoms oder einer Molekel und der nach Hartree-Fock berechneten Energie hat drei Ursachen:

- (1) im Auftreten relativistischer Terme, die für Elektronen auf inneren Schalen wegen ihrer hohen Geschwindigkeit wichtig sind, die jedoch auf das chemische Verhalten des jeweiligen Atoms nur einen geringen Einfluß haben;
- (2) in der *Korrelationsenergie*; durch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen weicht das elektrostatische Feld, das auf die Elektronen wirkt, vom mittleren Hartree-Fock-Feld ab;
- (3) in den magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen.

Für das chemische Verhalten der Atome und Molekeln ist vor allem die Korrelationsenergie von großer Bedeutung; sie liegt in der Größenordnung von 1 eV, bezogen auf ein Valenzelektronenpaar mit entgegengesetztem Spin, und damit genau im Energiebereich chemischer Reaktionen. Korrelationsenergien sind auch im wesentlichen verantwortlich für zwischenmolekulare Kräfte von der Art der LONDONSchen oder Dispersionskräfte. Wir haben bei der Diskussion des Heliumatoms gesehen, wie man Korrelationsenergien durch die Annahme einer *Kon-*

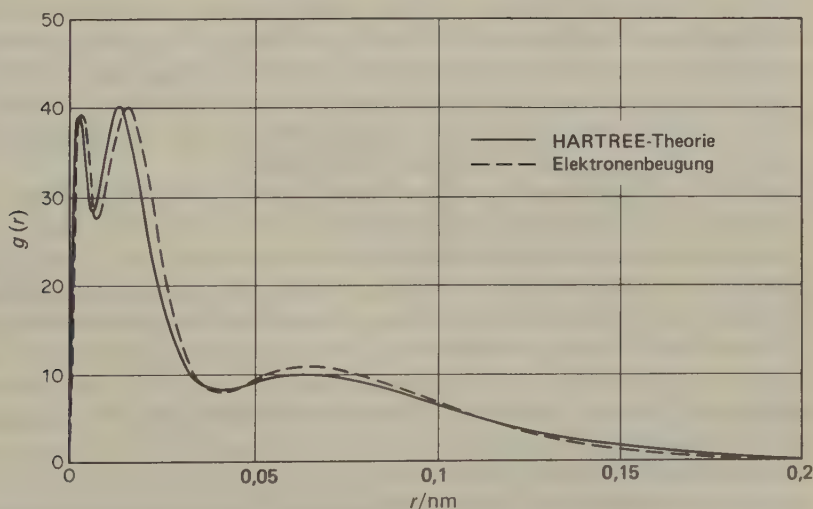


Abb. 14.20 Radialverteilung der Elektronen im Argonatom; Vergleich der experimentell (durch Elektronenbeugung) bestimmten mit den quantenmechanisch berechneten Werten. [L. S. Bartell, L. O. Brockway, *Phys. Rev.* 90 (1953) 833.]

figurationswechselwirkung oder durch die direkte Einführung von Termen für den zwischenelektronischen Abstand r_{ij}^{-1} in die Hamiltonsche Beziehung behandelt.

Für eine eingehendere Diskussion von Korrelationsenergien sei der interessierte Leser auf die Diskussion »Bond Orbitals, The Correlation Problem« von R. S. BERRY in dessen sehr empfehlenswerter Arbeit *Atomic Orbitals*, *J. Chem. Ed.*, 43 (1966) 283 verwiesen.

24. Energieniveaus der Atome, das Periodensystem

Die Erklärung der Periodizität im chemischen Verhalten der Atome war einer der größten Erfolge in der Geschichte der Chemie. Heute wissen wir, daß das *Periodensystem*, also die Periodizität in Aufbau und Eigenschaften der Atome, auf zwei Ursachen zurückzuführen ist. Die erste ist das PAULI-Prinzip, das ein bestimmtes Orbital, gekennzeichnet durch die Quantenzahlen n , l , m_l und m_s , jeweils nur einem Elektron vorbehält. Der zweite Grund (der im übrigen eng mit dem ersten zusammenhängt) liegt in der Anordnung der Energieniveaus, wie sie vom *Zentralfeldmodell* vorhergesagt werden. Formal betrachtet bringen wir ja die verschiedenen Orbitale, die jeweils durch einen Satz von vier Quantenzahlen charakterisiert und energetisch festgelegt sind, in eine Reihenfolge zunehmender Energie und setzen dann die Elektronen, eins nach dem anderen, in diese Orbitale ein, bis wir sie alle unter Berücksichtigung des Pauliverbots bequem untergebracht haben. Dieses uns von der Natur vorgegebene Prinzip beim Aufbau der Atome nannte Pauli das *Aufbauprinzip*.

Abb. 14.21 zeigt die nach der Methode des selbstkonsistenten Feldes berechneten Energieniveaus von Atomorbitalen als Funktion von Z . Im Bereich niederer Ordnungszahlen konvergieren die Energiekurven für Orbitale mit derselben Hauptquantenzahl n , mit anderen Worten: Bei niederen Ordnungszahlen sind Orbitale mit derselben Hauptquantenzahl energiegleich, da es zu wenige Elektronen gibt, um eine Aufspaltung der Niveaus zu ermöglichen.

Im Bereich hoher Ordnungszahlen konvergieren die Energiekurven für innere Orbitale mit derselben Hauptquantenzahl erneut. Diese Angleichung der Energien ist darauf zurückzuführen, daß die Anziehungskraft des Kerns nun so groß geworden ist, daß Wechselwirkungen zwischen Elektronen in derselben Schale praktisch vernachlässigt werden können. In der Tat kann man bei Röntgenlinien, die ja inneren Übergängen entsprechen, eine Aufspaltung nur noch bei sehr hoher Auflösung wahrnehmen. Übergänge von äußeren Schalen in die Schale mit $n = 1$ führen zur *K*-Serie, Übergänge von höheren Schalen auf die Schale mit $n = 2$ geben die *L*-Serie und so fort.

Bei mittleren Werten der Ordnungszahl kann die Aufeinanderfolge der Energieniveaus beträchtlich durcheinander kommen. Dies ist der Bereich, in welchem Wechselwirkungen zwischen den Elektronen, so z. B. Durchdringungseffekte, so stark werden können, daß der Einfluß der Hauptquantenzahl überspielt und die Reihenfolge der Energieniveaus verändert wird. Ein Elektron auf dem 3d-Orbital

													(6s, 4f, 5d)		(7s, 5f, 6d)		
													(6p)	(7p)			
													(4s, 3d)	(5s, 4d)	55 Cs	87 Fr	s
													(4p)	(5p)	56 Ba	88 Ra	s ²
													19 K	37 Rb	57 La	89 Ac	s ² d
													20 Ca	38 Sr	---	---	s ² d f ^k
													21 Sc	39 Y	71 Lu	s ² d(f ¹⁴)
													22 Ti	40 Zr	72 Hf	s ² d ²
													23 V	41 Nb	73 Ta	s ² d ³
													24 Cr	42 Mo	74 W	s ² d ⁴
													25 Mn	43 Tc	75 Re	s ² d ⁵
													26 Fe	44 Ru	76 Os	s ² d ⁶
													27 Co	45 Rh	77 Ir	s ² d ⁷
													28 Ni	46 Pd	78 Pt	s d ⁸
													29 Cu	47 Ag	79 Au	s (d ¹⁰)
													30 Zn	48 Cd	80 Hg	s ²
													31 Ga	49 In	81 Tl	p
													32 Ge	50 Sn	82 Pb	p ²
													33 As	51 Sb	83 Bi	p ³
													34 Se	52 Te	84 Po	p ⁴
													35 Br	53 I	85 At	p ⁵
													36 Kr	54 Xe	86 Rn	p ⁶
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	} 6s ² 5d 4 f ^k				
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Cd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb					
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	} 7s ² 6d 5 f ^k				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No					
k = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13					

Tab. 14.6 Periodensystem der Elemente.

erfährt wegen der Abschirmung des Kerns durch innere Elektronen bis zu einer Ordnungszahl von $Z = 20$ (Ca) eine nahezu konstante Anziehungskraft durch den Kern. Mit weiter zunehmendem Z fällt die Energie eines 3d-Elektrons rasch ab. Nach der Berechnung schneidet die Energiekurve des 3d-Elektrons die des 4s-Elektrons bei $Z = 28$ (Ni); aus chemischen und spektroskopischen Beobachtungen wissen wir, daß diese Überschneidung tatsächlich bei $Z = 21$ (Sc) stattfindet. Dies bedeutet, daß beim Scandium das 3d- und das 4s-Niveau energiegelich sind. Wie

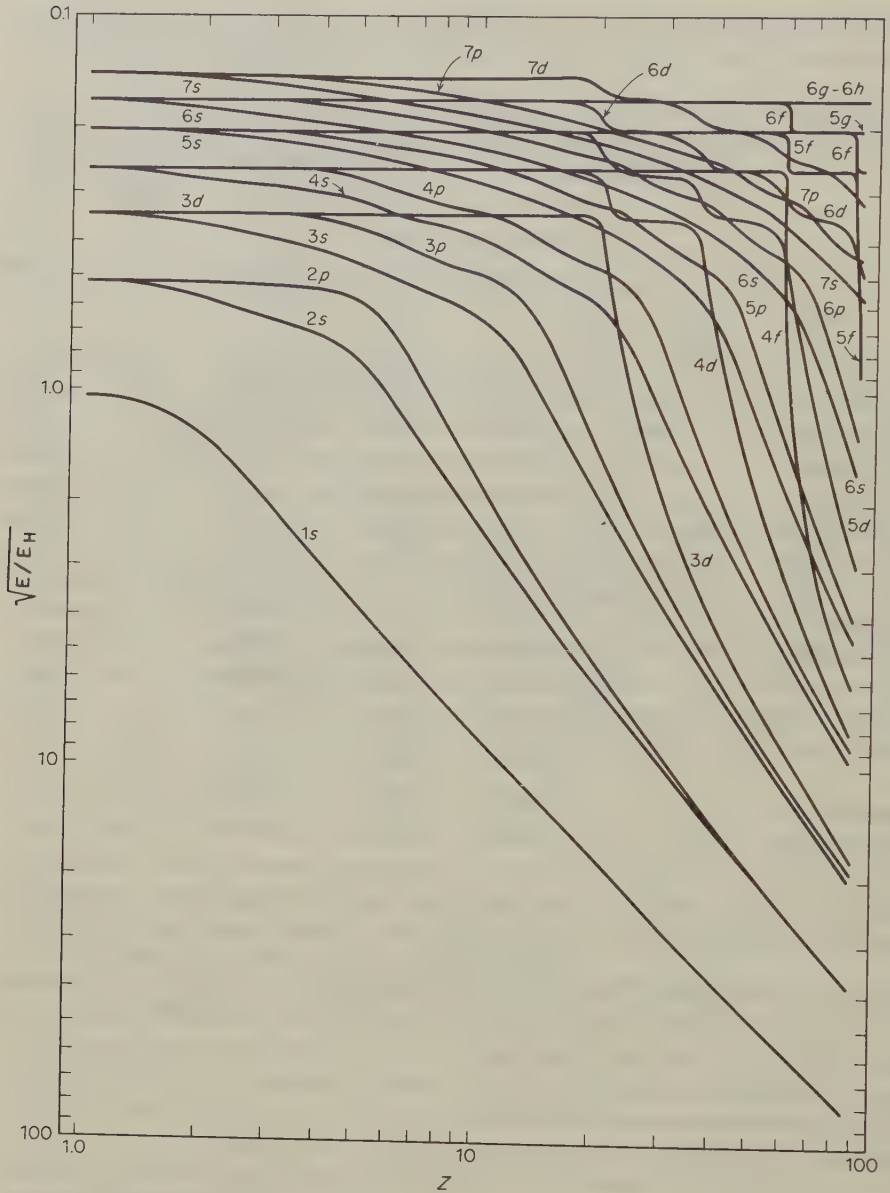


Abb. 14.21 Berechnete Energieniveaus von Atomorbitalen als Funktion der Kernladungszahl (umgezeichnet von M. Kasha nach einer Arbeit von R. Latter). Die Energie E ist in Einheiten von E_H angegeben; E_H ist die Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand (13,6 eV).

die Abb. 14.21 zeigt, sind solche Überschneidungen der Energiekurven bei mittleren Ordnungszahlen recht häufig. (Die berechneten Werte dieser Abbildung liegen im Vergleich zu den experimentellen Werten bei etwas höheren Ordnungszahlen.)

Tab. 14.6 zeigt in gedrängter Form das Periodensystem mit der jeweiligen Spezifikation der Elektronenorbitale.

25. Die Störungstheorie

In der mathematischen Physik begegnen wir oft der Situation, daß die Differentialgleichung für ein bestimmtes System nicht exakt lösbar ist, während sich Lösungen für ein etwas vereinfachtes System erhalten lassen. So kennen wir z. B. die Lösung der Schrödingergleichung für ein Wasserstoffatom in Abwesenheit irgendwelcher äußerer Felder, und wir könnten uns nun die Aufgabe stellen, den Einfluß eines elektrischen oder magnetischen Feldes auf die Eigenwerte und Eigenfunktionen des feldfreien Systems zu berechnen. Die allgemeine mathematische Methode für die Behandlung solcher Probleme liefert uns die Störungstheorie. Diese Methode gibt bei minimalem Rechenaufwand recht gute Ergebnisse, vorausgesetzt, daß die Störung des ursprünglichen Systems klein ist. In den vorhergehenden Diskussionen haben wir schon mehrfach Ergebnisse der Störungstheorie benützt, ohne schon Bezug auf diese Methode zu nehmen.

In der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad [14.86]$$

wird der Hamiltonoperator als Reihenentwicklung geschrieben:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' + \lambda^2 \hat{H}'' + \dots \quad [14.87]$$

Hierin ist λ der *Störparameter*. Mit $\lambda \rightarrow 0$ erhalten wir die Gleichung für das ungestörte System:

$$\hat{H}^0 \psi^0 = E^0 \psi^0,$$

von der angenommen wird, daß sie exakte Lösungen besitzt. Die Terme $\lambda \hat{H}' + \lambda^2 \hat{H}'' + \dots$ sollen klein sein im Vergleich zu \hat{H}^0 ; man nennt sie die *Störungen*.

Da die Störung des Systems klein sein soll, können wir sowohl die Wellenfunktionen als auch die Energien durch Multiplikation mit λ erweitern:

$$\begin{aligned} \psi_j &= \psi_j^0 + \lambda \psi_j' + \lambda^2 \psi_j'' + \dots \\ E_j &= E_j^0 + \lambda E_j' + \lambda^2 E_j'' + \dots \end{aligned} \quad [14.88]$$

Wir setzen nun die Ausdrücke für \hat{H} , ψ und E in [14.86] ein und erhalten nach der Zusammenfassung der Koeffizienten für dieselben Potenzen von λ :

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 \psi_j^0 - E_j^0 \psi_j^0) + (\hat{H}^0 \psi_j' + \hat{H}' \psi_j^0 - E_j^0 \psi_j' - E_j' \psi_j^0) \lambda + \\ & (\hat{H}^0 \psi_j'' + \hat{H}' \psi_j' + \hat{H}'' \psi_j^0 - E_j^0 \psi_j'' - E_j' \psi_j' - E_j'' \psi_j^0) \lambda^2 + \dots = 0 \end{aligned} \quad [14.89]$$

Da diese Terme unabhängig voneinander sind, und da [14.89] für eine beliebige Wahl von λ gültig sein muß, muß jeder Koeffizient von λ unabhängig von den anderen verschwinden. Für die Störungsgleichung 1. Ordnung erhalten wir daher:

$$(\hat{H}^0 - E_j^0) \psi_j' = (E_j' - \hat{H}') \psi_j^0 \quad [14.90]$$

Die unbekannte Funktion ψ_j' kann durch den kompletten Satz der bekannten Funktionen ψ_j^0 , die das Spektrum der Werte von \hat{H}^0 lieferten, in eine Reihenfunktion umgewandelt werden:

$$\psi_j' = \sum_i a_{ij} \psi_j^0 \quad [14.91]$$

Durch Einsetzen dieser Reihenfunktion für ψ_j' in [14.90] erhalten wir:

$$\sum_i a_{ij} (E_i^0 - E_j^0) \psi_i^0 = (E_j' - \hat{H}') \psi_j^0 \quad [14.92]$$

Wir multiplizieren nun [14.90] mit ψ_j^{0*} und integrieren über alle Dimensionen des Raumes. Da das Integral $\int \psi_j^{0*} \psi_i^0 d\tau$ nur für $i=j$ nicht verschwindet, und da für diesen Wert $E_i^0 - E_j^0 = 0$ ist, verschwindet das Integral der linken Seite von [14.92]. Es ist also

$$0 = \int \psi_j^{0*} (E_j' - \hat{H}') \psi_j^0 d\tau$$

Da E_j' eine Konstante ist, gilt für das Korrekturglied 1. Ordnung für die Energie:

$$\lambda E_j' = \lambda \int \psi_j^{0*} \hat{H}' \psi_j^0 d\tau \quad [14.93]$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß der Ausdruck 1. Ordnung für die Störenergie gleich dem Mittelwert der Störungsfunktion $\lambda H'$ über dem ungestörten Zustand des Systems ist. Für Integrale in der Art des Integrals in [14.93] verwendet man die folgende vereinfachte Formulierung:

$$\hat{H}_{jk}' = \int \psi_j^{0*} \hat{H}' \psi_k^0 d\tau \quad [14.94]$$

Auf die mathematische Ableitung der gestörten Wellenfunktion ψ_j' aus [14.91] und der Korrektur 2. Ordnung für die Energie, $\lambda^2 \hat{H}''$, müssen wir hier verzichten; diese Ableitungen finden sich in den Lehrbüchern der Quantenmechanik.

26. Störung eines entarteten Zustandes

Eine wichtige Anwendung findet die Störungstheorie für den Fall, daß zwei oder mehr ungestörte Eigenfunktionen denselben (ungestörten) Eigenwert für die Energie besitzen. Wir sagen dann, daß dieser Zustand g -fach entartet sei; hierin ist g die Zahl der konkreten Eigenfunktionen mit derselben Energie. Durch eine Störung wird oft die Entartung des Systems aufgehoben; das zuvor gemeinsame Energieniveau spaltet nun in mehrere verschiedene Energieniveaus auf. Ein Beispiel dieses Effektes haben wir bei der Diskussion der Abb. 14.16 kennengelernt.

Wir untersuchen nun den Fall, daß wir zwei Eigenfunktionen nullter Ordnung $\psi_1^{(0)}$ und $\psi_2^{(0)}$ mit derselben Energie $E^{(0)}$ haben. Wie wirkt sich hier eine Störung 1. Ordnung aus? Die im Abschnitt 14-25 beschriebene Methode können wir hier nicht anwenden, da [14.88] auf der Vorstellung beruht, daß sich die gestörte Wellenfunktion nur wenig von einer *einzelnen* ungestörten Funktion $\psi_k^{(0)}$ unterscheidet. Hier haben wir jedoch zwei völlig verschiedene Wellenfunktionen nullter Ordnung, $\psi_1^{(0)}$ und $\psi_2^{(0)}$. In dem Maße, wie der Störungsparameter $\lambda \rightarrow 0$ geht, muß sich die gestörte Schrödingergleichung der Lösung für den ungestörten Zustand annähern; sie wird sich jedoch in der Regel weder der Lösung für $\psi_1^{(0)}$ noch der für $\psi_2^{(0)}$ angleichen. Die allgemeinste Lösung der Gleichung für den ungestörten Zustand wird in der Regel irgendeine Linearkombination für $\psi_1^{(0)}$ und $\psi_2^{(0)}$ sein:

$$\begin{aligned}\chi_1^{(0)} &= a_{11}\psi_1^{(0)} + a_{12}\psi_2^{(0)} \\ \chi_2^{(0)} &= a_{21}\psi_1^{(0)} + a_{22}\psi_2^{(0)}\end{aligned}\quad [14.95]$$

Nun können wir die Wellenfunktionen für den gestörten Zustand folgendermaßen formulieren:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \chi_1^{(0)} + \lambda\psi_1' + \lambda^2\psi_1'' + \cdots \\ \psi_2 &= \chi_2^{(0)} + \lambda\psi_2' + \lambda^2\psi_2'' + \cdots\end{aligned}\quad [14.96]$$

Wir sehen nun, daß sich für $\lambda \rightarrow 0$ die gestörte Wellenfunktion auf eine der korrekten Wellenfunktionen nullter Ordnung reduziert; zu ihrer genauen Bestimmung müssen jedoch noch die Koeffizienten a_{ij} in [14.95] berechnet werden. Die nun folgende mathematische Entwicklung kann in den Lehrbüchern der Quantenmechanik nachgelesen werden (z. B. PAULING und WILSON, loc. cit., S. 785). Wichtig ist für uns das Ergebnis: Die Störung spaltet einen zweifach entarteten Zustand in zwei energetisch verschiedene Zustände auf, von denen der eine in seiner Energie höher, der andere niedriger als der ursprüngliche Zustand liegt.

15. Kapitel

Die chemische Bindung

Es ist an sich einleuchtend, daß man die Stellung der Atome im Raume, selbst wenn man sie erforscht hätte, nicht auf der Ebene des Papiers durch nebeneinandergesetzte Buchstaben darstellen kann; daß man vielmehr dazu mindestens einer perspektivischen Zeichnung oder eines Modells bedarf... Es muß... für eine Aufgabe der Naturforschung gehalten werden, die Konstitution der Materie, also wenn man will, die Lagerung der Atome zu ermitteln.

FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ VON STRADONITZ

Die Entdeckung der VOLTAschen Säule und der Wirkungen des elektrischen Stromes zu Beginn des 19. Jahrhunderts haben die Vorstellungen von der Natur der chemischen Bindung stark beeinflusst. BERZELIUS hat schon 1812 die Vermutung ausgesprochen, daß alle chemischen Verknüpfungen durch elektrostatische Anziehungskräfte zustande kommen. 115 Jahre später stellte es sich heraus, daß die Theorie richtig ist, wenngleich nicht im Sinne von BERZELIUS. Die damalige Vorstellung von der chemischen Bindung trug viel dazu bei, die Erkenntnis der zweiatomigen Struktur gasförmiger Elemente wie H_2 , N_2 und O_2 zu verzögern. Auch die meisten organischen Verbindungen paßten wenig in die Vorstellung von der elektrostatischen Natur der chemischen Bindung. Bis zum Jahr 1828 glaubte man ziemlich allgemein, daß organische Verbindungen durch »Vitalkräfte« zusammengehalten werden, die ihren Ursprung in der Bildung dieser Verbindungen aus lebenden Organismen haben sollte. In diesem Jahr gelang WÖHLER die Synthese des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat; er hob damit die Unterscheidung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen auf, und die Vitalkräfte mußten sich allmählich auf ihr gegenwärtiges, bedrohtes Refugium in lebenden Zellen zurückziehen*.

1. Die Valenztheorie

Im Laufe der Zeit kam man dazu, chemische Verbindungen in zwei Hauptgruppen einzuteilen; außerdem blieben aber viele Verbindungstypen übrig, die sich nicht so recht klassifizieren ließen. Zu der ersten großen Klasse gehören *polare Verbin-*

* Als Einführung in den zeitgenössischen Vitalismus kann der Beitrag von E. WIGNER, »The Probability of the Existence of a Self-Reproducing Unit«, in dem Buch »Symmetries and Reflections« (Indiana University Press, Bloomington, 1967) empfohlen werden.

dungen, die aus positiven und negativen Ionen gebildet und durch COULOMBSche Kräfte zusammengehalten werden; das Paradebeispiel für diese Verbindungsklasse ist das Natriumchlorid. Die andere große Verbindungsklasse wird von den unpolaren Verbindungen wie Methan gebildet; die Natur der chemischen Bindung blieb in diesem Falle jedoch lange Zeit dunkel. Eine besonders bemerkenswerte Tatsache war aber, daß die sich aus der Stellung eines Elements im Periodensystem nach MENDELEJEV ergebende Wertigkeit bei polaren und unpolaren Verbindungen häufig gleich war; ein Beispiel hierfür ist die Wertigkeit des Sauerstoffs in Metalloxiden und Ethern oder die des Siliciums in SiO_2 und SiH_4 .

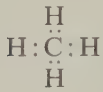
Im Jahre 1904 formulierte ABEGG die Achterregel: Viele Nichtmetalle der ersten Perioden besitzen, formal betrachtet, gegenüber anderen Nichtmetallen eine positive und gegenüber Metallen und Wasserstoff eine negative Valenz; die Summe der negativen und der maximalen positiven Wertigkeit beträgt acht. Beispiele hierfür sind das Chlor in Cl_2O_7 und LiCl oder der Stickstoff in N_2O_5 und NH_3 . DRUDE deutete die positive Wertigkeit als die Zahl der locker gebundenen Elektronen, die ein Atom bei der Verbindungsbildung abgeben konnte, während die negative Wertigkeit als die Zahl der Elektronen zu deuten sei, die ein Atom bei der Verbindungsbildung aufnehmen konnte.

Als MOSELEY 1913 die Identität von Ordnungszahl und Kernladungszahl der Elemente erkannt hatte, war auch die Gesamtzahl der Elektronen in den verschiedenen Elementen bekannt und die Achterregel konnte neu gedeutet werden: Ein Elektronenoktett in der äußersten Schale eines Elements ist besonders stabil. Ein schlagendes Beispiel für diese Regel sind die Edelgase; so besitzt das Neon $2 + 8$ und das Argon $2 + 8 + 8$ Elektronen. Eine scheinbare Ausnahme bildet nur das Helium mit seinen zwei äußeren Elektronen.

Im Jahre 1916 wurden zwei bedeutsame Fortschritte erzielt. W. KOSSEL leistete einen wichtigen Beitrag zur Theorie der »elektrovalenten« Bindung, und G. N. LEWIS stellte eine Theorie für die unpolare Bindung auf. KOSSEL erklärte die Bildung stabiler Ionen durch die Tendenz eines Atoms, so viele Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, bis die Elektronenkonfiguration eines Edelgases erreicht ist. So hat das metallische Kalium in den ersten vier Schalen $2 + 8 + 8 + 1$ Elektronen. Die nächste Edelgaskonfiguration ist am leichtesten durch die Abgabe des äußersten Elektrons zu erzielen; hierbei entsteht das K^+ -Ion mit der Argonkonfiguration. Chlor hat $2 + 8 + 7$ Elektronen und daher das Bestreben, ein Elektron aufzunehmen und damit ebenfalls die Argonkonfiguration zu erreichen. Wenn also ein Chloratom und ein Kaliumatom zusammentreffen, gibt das Kalium ein Elektron an das Chlor ab und es entsteht $\text{K}^+ \text{Cl}^-$. Hierin hat also das Kalium die Wertigkeit $+1$, das Chlor die Wertigkeit -1 .

G. N. LEWIS deutete die in unpolaren Verbindungen auftretenden Bindungen als Elektronenpaare, die die gebundenen Atome gemeinsam besitzen, und zwar so, daß möglichst jedes Atom in der äußersten Schale von einem stabilen Oktett umgeben ist. So hat das Kohlenstoffatom in der äußersten Schale ($n = 2$) vier Elektronen, es fehlen also weitere vier Elektronen bis zur stabilen Konfiguration des Neons. Der Kohlenstoff kann nun seine Elektronen mit denen des Wasserstoffs so zusammentun, daß er diese Konfiguration erreicht; der Wasserstoff hin-

gegen erreicht die stabile Heliumkonfiguration:



Jedes gemeinsame Elektronenpaar stellt eine einzelne *kovalente Bindung* dar. Die LEWIS-Theorie konnte also erklären, warum die Kovalenz und die Elektrovalenz eines Atoms meist gleich sind; ein Atom nimmt ja gewöhnlich für jede entstehende kovalente Bindung ein Elektron auf. Die Zahl gemeinsamer Elektronenpaare in einer Bindung nennt man die *Bindungsordnung*; eine Einfachbindung besteht also aus einem einzelnen Elektronenpaar, eine Doppelbindung aus zwei Elektronenpaaren, eine Dreifachbindung aus drei Elektronenpaaren.

2. Ionische Bindung und Ionenbeziehung

Am einfachsten zu verstehen ist eine Verbindungsbildung zwischen zwei Atomen, von denen das eine stark elektropositiv (niedriges Ionisationspotential) und das andere stark elektronegatativ ist (hohe Elektronenaffinität); durch Elektronenübergang zwischen den beiden Atomen entsteht ein Ionenpaar. Wegen der starken Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen besitzen solche salzartigen Verbindungen hohe Schmelz- und Siedepunkte. In den Kristallgittern einfacher Salze wie NaCl treten keine Molekeln auf, da die Anziehungskräfte in gleicher Stärke in alle Raumrichtungen wirken. Da im Gegensatz hierzu die Bindungen in Molekeln gerichtet sind, spricht man bei reinen Ionengittern besser von einer *Ionenbeziehung* als von einer ionischen Bindung. Andererseits konnte nachgewiesen werden, daß gasförmiges Natriumchlorid aus NaCl-Molekeln besteht. Die Ionen werden hier paarweise durch Coulombsche Kräfte zusammengehalten; diese sind jedoch gerichtet, so daß man hier tatsächlich von einer Ionenbindung sprechen kann. Eine Konsequenz hiervon ist, daß sich die Spektren von gasförmigem und festem NaCl grundlegend unterscheiden.

Die Anziehungskraft zwischen zwei Ionen mit den entgegengesetzten Ladungen Q_1 und Q_2 ist bei nicht zu geringem Abstand gleich $Q_1 Q_2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$; für die potentielle Energie zwischen den beiden Ionen gilt $U = -Q_1 Q_2 / 4\pi\epsilon_0 r$. Wenn die beiden Ionen so nahe zusammengebracht werden, daß sich ihre Elektronenwolken zu überlappen beginnen, macht sich die gegenseitige Abstoßung der positiv geladenen Kerne bemerkbar. BORN und MAYER schlugen für dieses Abstoßungspotential eine Funktion der Form $U = b \cdot e^{-r/a}$ vor; hierin sind a und b Konstanten.

Für die potentielle Energie zwischen den beiden Ionen gilt in diesem Fall

$$U = \frac{-Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} + b \cdot e^{-r/a} \quad [15.1]$$

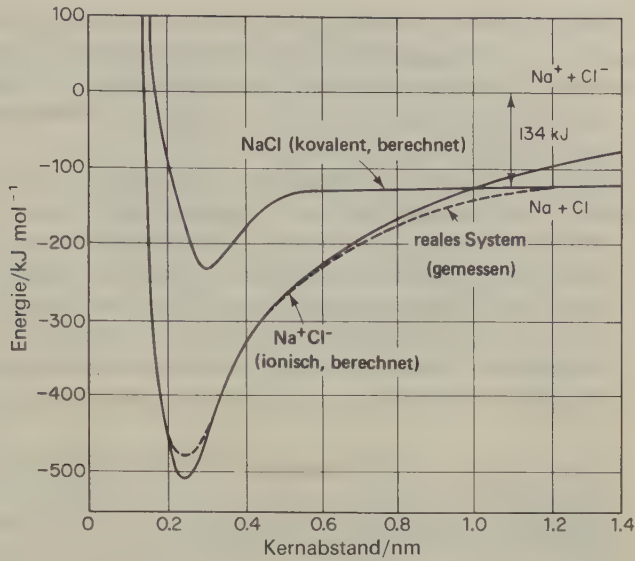


Abb. 15.1 Die potentielle Energie von NaCl als Funktion des Atomabstandes. Die Potentialkurve für die ionischen Spezies wurde nach [15.1] berechnet.

Molekel	Kernabstand im Gleichgewicht r_{eq}/nm	Grund- schwingung $\tilde{\nu}/cm^{-1}$	Dipolmoment* $ p /10^{-30}Cm$	Dissoziations- energie $D_{eq}/kJ\ mol^{-1}$
LiF	0,15639	910,34	21,097	577
LiCl	0,20207	641	23,779	469
LiBr	0,21704	563	24,24	423
LiI	0,23919	498	20,9	351
NaF	0,19260	536,1	27,204	477
Na ³⁵ Cl	0,23609	364,6	30,026	406
Na ⁷⁹ Br	0,25020	298,5	30,414	360
NaI	0,27114	259,2	30,806	331
KF	0,21716	426,0	28,661	490
K ³⁵ Cl	0,26668	279,8	34,252	423
K ⁷⁹ Br	0,28028	219,17	35,45	377
KI	0,30478	186,53	36,86	335
RbF	0,22704	373,3	28,507	485
Rb ³⁵ Cl	0,27869	223,3	35,073	414
Rb ⁷⁹ Br	0,29447	169,46		377
RbI	0,31768	138,51		318
CsF	0,23455	352,6	26,297	498
Cs ³⁵ Cl	0,29064	214,2	34,646	444
Cs ⁷⁹ Br	0,30722	149,50		406
CsI	0,33152	119,20	40,4	343

* Die SI-Einheit des Dipolmoments ist Asm \equiv Cm. Es ist 1 Debye $\equiv 10^{-18}$ est E cm $\hat{=}$ 3,3355 $\cdot 10^{-30}$ Cm. S.a. 15-15.

Tab. 15.1 Experimentell bestimmte Eigenschaften von Alkalihalogenidmolekeln (nach M. KARPLUS und R. N. PORTER, *Atoms and Molecules*, W.A. Benjamin, New York 1970, S. 263).

Diese Funktion ist für das NaCl in Abb. 15.1 gezeigt; das Minimum in der Kurve stellt den Gleichgewichtsabstand der Atomkerne in dieser Molekel dar. Bemerkenswert ist jedoch, daß bei größeren Abständen ein System aus Na- und Cl-Atomen stabiler ist als ein solches aus Na^+ - und Cl^- -Ionen; die gasförmige NaCl-Molekel dissoziiert also in Atome.

Die Alkalihalogenidmolekeln sind gründlich studiert worden, da sie ausgezeichnete Daten für eine detaillierte Überprüfung theoretischer Modelle liefern. Einige ihrer experimentell bestimmten Eigenschaften sind in Tab. 15.1 zusammengefaßt. Die chemische Bindung in diesen Molekeln ist niemals rein ionischer Natur. Insbesondere neigen die kleineren positiven Ionen dazu, die elektronische Ladungsverteilung der größten negativen Ionen zu verzerren, ein Effekt, der die Elektrodichte im Bereich zwischen den beiden Kernen verstärkt. Man könnte sagen, daß solche Bindungen einen *partiell kovalenten Charakter* haben.

3. Das Wasserstoff-Molekelion

Das klassische Beispiel einer kovalenten Bindung liefert uns die Wasserstoffmolekel aus zwei Protonen und zwei Elektronen. Es gibt aber eine noch einfachere Molekel aus zwei Protonen und *einem* Elektron: das Wasserstoff-Molekelion H_2^+ . Diese Spezies läßt sich natürlich nicht isolieren, sie bildet auch keine stabilen Salze $\text{H}_2^+ \text{X}^-$. Bei elektrischen Entladungen durch gasförmigen Wasserstoff tritt H_2^+ jedoch in hohen Konzentrationen auf, und man kann Spektren aufnehmen und die kinetischen Eigenschaften dieser Spezies ohne große Schwierigkeiten untersuchen. Die Dissoziationsenergie ($\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}$) beträgt 2,78 eV; der Kernabstand beträgt 0,106 nm und ist damit fast genau doppelt so groß wie der BOHRsche Radius a_0 .

Das H_2^+ ist für theoretische Betrachtungen außerordentlich interessant, da die SCHRÖDINGER-Gleichung für diese Spezies separiert und gelöst werden kann. Wir können daher die Ergebnisse verschiedener Näherungsrechnungen, z. B. der Variationsmethode, mit der exakten Lösung vergleichen. Die für die Diskussion des H_2^+ verwendeten Koordinaten zeigt Abb. 15.2.

Wir haben es hier offensichtlich mit einem Dreikörperproblem zu tun, für das es keine allgemeine analytische Lösung gibt.

Eine durch kovalente Bindungen zusammengehaltene Molekel besteht, modellhaft gesehen, aus einer Anzahl von Kernen, um die sich Elektronen auf verschiedenen Bahnen bewegen; die Valenzelektronen umlaufen die gebundenen Kerne auf gemeinsamer Bahn. Die Bewegungen der Elektronen sind im Vergleich zu denen der Kerne außerordentlich schnell. Wir können also die Elektronenzustände näherungsweise unter der Annahme berechnen, daß die Kerne völlig stillestünden. Diese Methode nennt man die BORN-OPPENHEIMER-Näherung; sie ist grundlegend für die meisten quantenmechanischen Berechnungen über Molekeleigenschaften. Für ein System aus Kernen mit fixierten Kernabständen und Elektronen

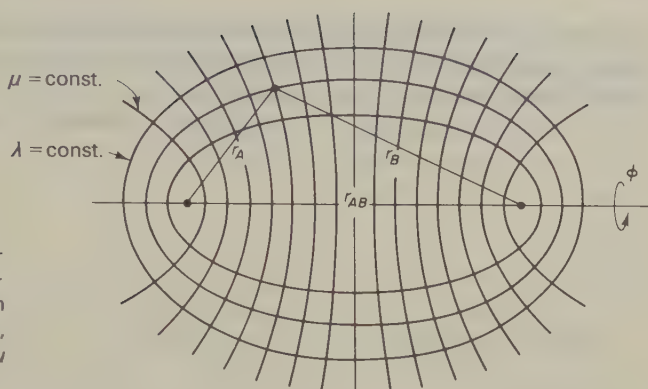


Abb. 15.2 Elliptische Koordinaten für das Zweizentrenproblem des H_2^+ . Auf den Rotationsellipsoiden ist λ , auf den Hyperboloiden μ konstant.

lassen sich die Wellenfunktionen für stehende Elektronenwellen und die Energieniveaus der Elektronen berechnen. Wenn wir die Born-Oppenheimer-Näherung auf das H_2^+ -Molekelion (Abb. 15.2) anwenden, wird der Abstand r_{AB} festgelegt, wogegen r_A und r_B variiert werden können. Hat man nun das Problem für einen zunächst gewählten Wert von r_{AB} gelöst, dann sucht man sich einen neuen Wert für r_{AB} aus und berechnet die Elektronenfunktionen für diesen neuen Kernabstand. Bei jeder derartigen Rechnung ist also der internukleare Abstand r_{AB} ein konstanter Parameter.

Man kann nun die Energie E des Systems als Funktion von r_{AB} angeben; diese Funktion nennt man gewöhnlich die *Potentialkurve* des Systems. (Abb. 15.4 zeigt diese Kurve für das H_2^+ .) Die Steigung der Kurve in jedem Punkt ist ein Maß für die jeweils zwischen den Kernen herrschende Kraft: $f = -(\partial E / \partial r_{AB})$. Die Energie E setzt sich aus der kinetischen und potentiellen Energie der Elektronen und der potentiellen Energie der Kerne zusammen; in bezug auf die Bewegungen der Kerne kann E als die effektive potentielle Wechselwirkungsenergie betrachtet werden. Die Schrödingergleichung für das H_2^+ lautet:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right) \psi = 0 \quad [15.2]$$

Hierin ist m die Masse eines Elektrons. Diese Gleichung kann separiert werden, wenn man die unabhängigen Variablen in ein System mit den elliptischen Koordinaten λ, μ, φ transformiert (s. Abb. 15.2). Es ist also

$$\psi(\lambda, \mu, \varphi) = L(\lambda) M(\mu) \Phi(\varphi) \quad [15.3]$$

Durch mathematische Methoden ähnlich jenen, die auf den starren Rotator und auf Zentralfeldprobleme angewandt wurden, können wir Lösungen für die drei gewöhnlichen Differentialgleichungen erhalten, die sich durch Substitution von [15.3] in [15.2] ergeben (zuvor müssen natürlich ∇^2 , r_A und r_B in die neuen Koordinaten transformiert werden). Wir können die ziemlich umfangreichen mathe-

matischen Details dieser analytischen Behandlung hier nicht wiedergeben; statt dessen benutzen wir einfach ihre Ergebnisse, um die Elektronendichteverteilung des H_2^+ -Molekelions zu zeigen (Abb. 15.3).

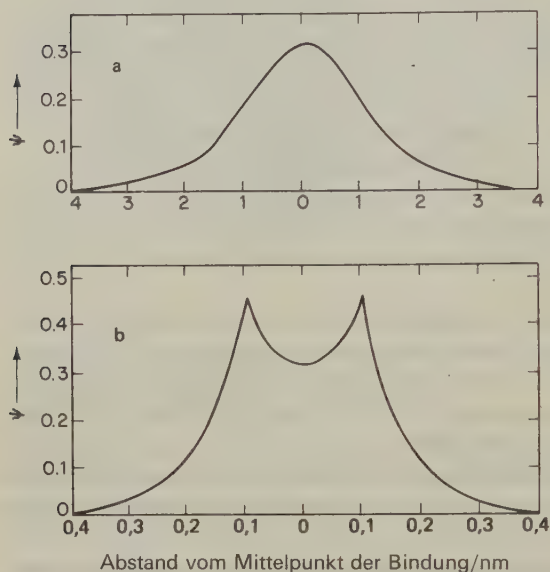


Abb. 15.3 Die exakte Wellenfunktion des Grundzustandes des H_2^+ -Molekelions. (a) Werte der Wellenfunktion entlang einer Schnittlinie senkrecht zur H-H-Bindung, die durch den Mittelpunkt dieser Bindung geht. (b) Werte der Wellenfunktion entlang der Verbindungsline der beiden Protonen; die Maxima zeigen die Lage der Protonen.

Abb. 15.3 zeigt die Wellenfunktion ψ in zwei Schnitten; einer geht durch die Verbindungsline der beiden Protonen, einer steht senkrecht hierzu und geht durch den Mittelpunkt auf dieser Verbindungsline. Wir sehen, daß die Maxima dieser Funktion ψ am Ort der Protonen liegen; ψ steigt jedoch auch im Bereich zwischen den beiden Protonen zu einer beträchtlichen Amplitude an. Da die Ladungsdichte (die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron) proportional $|\psi|^2$ ist, erreicht die negative Raumladung im Bereich zwischen den beiden positiven Ladungen der Protonen einen beträchtlichen Wert. Der Grund für die hohe Bindungsenergie im H_2^+ ist uns nun klar: Die Bindung hat ihre Ursache in der elektrostatischen potentiellen Wechselwirkungsenergie zwischen den Protonen und den Elektronen. Für eine 1-Elektron-Bindung ist die Bindungsenergie erstaunlich hoch: 268,2 kJ/mol.

Die exakte quantenmechanische Behandlung des H_2^+ hat uns ein genaues Bild über die Natur der chemischen Bindung in diesem Molekelion geliefert. An diesem Bild ändert sich nichts Wesentliches, wenn wir zu Molekeln mit mehr Kernen und mehr Elektronen übergehen; eine chemische Bindung kommt immer durch eine Konzentration der Elektronenverteilung zwischen den positiven Kernen zustande, die Bindungsenergie ist die elektrostatische potentielle Energie dieser Elektronendichteverteilung. Es gibt also keine geheimnisvollen Kräfte irgendwelcher Art, die die Atome in einer Molekel zusammenhalten.

Die exakte Theorie für das H_2^+ liefert uns mit der Teilfunktion $\Phi(\varphi)$ der Wellen-

funktion eine wichtige Information. Die Wellenfunktion muß axialsymmetrisch sein, so daß $\Phi(\varphi) = C e^{i\lambda\varphi}$ ist. Hierin ist C eine Konstante; λ ist eine Quantenzahl, die die ganzzahligen Werte 0, 1, 2 usw. annehmen kann. Der Operator für die z -Komponente (in Richtung der Verbindungslinie der beiden Kerne) des Drehimpulses ist

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$\Phi(\varphi)$ ist also eine Eigenfunktion für \hat{L}_z , mit

$$\hat{L}_z \Phi(\varphi) = \lambda \hbar \Phi(\varphi)$$

Die Werte des Drehimpulses in bezug auf die Molekelachse sind also in Einheiten von \hbar quantelt.

Die Quantenzahl λ liefert uns die Basis für eine Klassifizierung der Molekelorbitale des H_2^+ -Molekelions und anderer zweiatomiger Molekeln. Die Bezeichnungsweise ist ähnlich der für Atomorbitale auf der Basis der azimuthalen Quantenzahl l , nur daß wir für Molekelorbitale griechische Buchstaben verwenden:

$$\lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Orbital: $\sigma, \pi, \delta, \dots$

Eine zweite wichtige Eigenschaft der Molekelorbitale in H_2^+ (und in anderen homonuklearen zweiatomigen Molekeln) ist ihre Symmetrie in bezug auf eine Inversion im Mittelpunkt zwischen den beiden gleichen Kernen. Aus Abb. 15.3 können wir entnehmen, daß das Orbital des Grundzustandes symmetrisch in bezug auf eine solche Inversion ist; es wird daher als das $1\sigma_g$ -Orbital bezeichnet. (Der Buchstabe g kommt aus dem Wort »gerade«.) Der erste angeregte Zustand ist unsymmetrisch in bezug auf diese Inversion (»ungerade«); die Vorzeichen kehren sich also um ($\psi \rightarrow -\psi$, $-\psi \rightarrow \psi$). Dieses Orbital nennt man das $1\sigma_u$ -Orbital.

4. Einfache Variationstheorie des H_2^+ -Molekelions

Obwohl wir die exakten Lösungen der Wellenfunktionen des H_2^+ besitzen, ist es höchst instruktiv, eine einfache Variationsbehandlung dieser Molekel durchzuführen. Bei der Behandlung komplizierterer Molekeln müssen wir uns ohnehin hauptsächlich auf die Variationsmethode stützen; ihre Anwendung auf das H_2^+ hat den doppelten Vorzug, sehr einfach zu sein und zudem den Vergleich zwischen den angenäherten und den exakten Ergebnissen zu ermöglichen. Die nun folgende Diskussion beruht auf einer von LINUS PAULING gegebenen Analyse.

Als Variationsfunktion wählen wir eine lineare Kombination der beiden normier-

ten 1s-Atomorbitale des Wasserstoffs, mit den Protonen a und b in den jeweiligen Zentren (vgl. 14-9):

$$\psi = c_1 \psi_{1sa} + c_2 \psi_{1sb} \quad [15.4]$$

Mit [14.78] erhalten wir:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad [15.5]$$

Hierin ist \hat{H} der durch [13.50a] definierte HAMILTON-Operator (vgl. [15.2]). Wir führen nun die folgenden Bezeichnungen ein ($\psi_{1sa} \triangleq \psi_a$; $\psi_{1sb} \triangleq \psi_b$):

$$\begin{aligned} H_{aa} &= H_{bb} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_b d\tau \\ H_{ab} &= H_{ba} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_a d\tau \\ S &= \int \psi_a^* \psi_b d\tau \end{aligned} \quad [15.6]$$

Damit erhalten wir aus [15.5]:

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2} \quad [15.7]$$

Um nun den Minimalwert der Energie in bezug auf c_1 und c_2 zu erhalten, setzen wir die ersten Ableitungen von E nach diesen beiden Koeffizienten gleich null:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} &= 0 = c_1(H_{aa} - E) + c_2(H_{ab} - SE) \\ \frac{\partial E}{\partial c_2} &= 0 = c_1(H_{ab} - SE) + c_2(H_{bb} - E) \end{aligned} \quad [15.8]$$

Dies sind lineare, homogene Simultangleichungen. Wenn wir versuchten, sie in der üblichen Weise zu lösen, nämlich durch die Aufstellung der Determinanten der Koeffizienten und durch Division durch die Determinante, in welcher eine bestimmte Spalte durch die konstanten Terme ersetzt wurde (CRAMERSche Regel), dann würden wir nur die trivialen Lösungen $c_1 = c_2 = 0$ bekommen. Nur wenn die Determinante der Koeffizienten selbst gleich null ist, können wir nichttriviale Lösungen erhalten und dann auch nur für bestimmte Werte von E , die die *Eigenwerte* dieses Problems sind. Die Bedingung für nichttriviale Lösungen ist daher das Verschwinden der Determinante der Koeffizienten, die zu dem Satz linearer homogener Gleichungen gehören:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad [15.9]$$

In diesem Fall ist die resultierende Gleichung quadratisch in bezug auf E . In dem allgemeinen Fall von N Simultangleichungen hätten wir eine Gleichung N -ten Grades in bezug auf E . Eine Gleichung dieser Art nennt man eine *Säkulargleichung**.

Die Lösungen von [15.9] lauten:

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} \\ E_u &= \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} \end{aligned} \quad [15.10]$$

Setzt man diese Eigenwerte wieder in [15.8] ein, dann lassen sich die Gleichungen für das Verhältnis c_2/c_1 lösen:

$$\begin{aligned} c_1/c_2 &= \pm 1 \\ \psi_g &= c_1(\psi_{1sa} + \psi_{1sb}) \\ \psi_u &= c_1(\psi_{1sa} - \psi_{1sb}) \end{aligned}$$

Die noch übrigbleibende Konstante läßt sich durch die Normierungsbedingungen eliminieren; für jedes Molekelorbital muß ja die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo zu finden, gleich 1 sein. Es ist also:

$$\begin{aligned} \int \psi_g^2 d\tau &= 1 & \int \psi_u^2 d\tau &= 1 \\ c_1^2 [\int \psi_{1sa}^2 d\tau \pm 2 \int \psi_{1sa} \psi_{1sb} d\tau + \int \psi_{1sb}^2 d\tau] &= 1 \\ c_1^2 [1 \pm 2S + 1] &= 1 \\ c_1 &= \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}} \end{aligned}$$

Die beiden Wellenfunktionen sind daher:

$$\begin{aligned} \psi_g &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\psi_{1sa} + \psi_{1sb}) \\ \psi_u &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\psi_{1sa} - \psi_{1sb}) \end{aligned} \quad [15.11]$$

Dies sind offensichtlich die Näherungsfunktionen, die den Funktionen $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ der exakten Lösung entsprechen.

* Von lat. saeculum, das Zeitalter, die irdische Welt. Der Ausdruck *säkulare Störungen* wurde zuerst in die Himmelsmechanik zur Beschreibung von Störungen eingeführt, die einen schwachen, aber kumulativen Einfluß auf die Umlaufbahnen haben.

Die Integrale H_{aa} , H_{ab} und S lassen sich folgendermaßen auswerten. Ein Teil des HAMILTON-Operators in [15.2] ist identisch mit dem HAMILTON-Operator für das Wasserstoffatom. Es ist also

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi_{1sa} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \psi_{1sa} = E_H \psi_{1sa}$$

Hierin ist E_H die Energie des Wasserstoffatoms. Für den Integralausdruck H_{aa} gilt:

$$H_{aa} = \int \psi_{1sa} \left(E_H - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right) \psi_{1sa} d\tau = E_H + J + \frac{e^2}{a_0 D}$$

Hierin ist

$$J = \int \psi_{1sa} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \psi_{1sa} d\tau = \frac{e^2}{a_0} \left\{ -\frac{1}{D} + e^{-2D} \left(1 + \frac{1}{D} \right) \right\}$$

mit

$$D = 4\pi\epsilon_0 r_{AB}/a_0$$

In ähnlicher Weise finden wir

$$H_{ab} = \int \psi_{1sb} \left(E_H - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right) \psi_{1sa} d\tau = S E_H + K + \frac{S e^2}{a_0 D}$$

Hierin sind

$$S = e^{-D} \left(1 + D + \frac{D^2}{3} \right)$$

und

$$K = \int \psi_{1sb} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \psi_{1sa} d\tau = -\frac{e^2}{a_0} e^{-D} (1 + D)$$

Für die beiden gesuchten Energien erhalten wir also schließlich

$$\begin{aligned} E_g &= E_H + \frac{e^2}{a_0 D} + \frac{J + K}{1 + S} \\ E_u &= E_H + \frac{e^2}{a_0 D} + \frac{J - K}{1 - S} \end{aligned} \quad [15.12]$$

Das Integral J nennt man das *Coulombsche Integral*; es liefert uns die Coulombsche Wechselwirkung zwischen dem Kern a und einem Elektron im $1s$ -Orbital des Kerns b (oder umgekehrt). Das Integral K nennt man das *Resonanz- oder Austauschintegral*, da beide Wellenfunktionen ψ_{1sa} und ψ_{1sb} in ihm auftreten. Diese einfache Variationsbehandlung liefert uns eine Dissoziationsenergie von 1,77 eV für H_2^+ statt 2,78 eV, dem genauen Wert. Als Gleichgewichtsabstand ergibt sich

aus dieser Näherungsrechnung ein Wert von 0,132 nm statt dem genauen Wert von 0,106 nm.

5. Die kovalente Bindung im H_2

Der schönste Erfolg der Quantenmechanik in der Chemie war die Aufklärung der Natur der kovalenten Bindung. LEWIS deutete 1918 diese Bindung als ein gemeinsames Elektronenpaar. Die erste quantenmechanische Behandlung dieses Problems stammt von W. HEITLER und F. LONDON (1927); sie lieferte die erste quantitative Theorie der kovalenten Bindung.

Abb. 15.4 zeigt die Kurve der potentiellen Energie U der Wasserstoffmolekel in Abhängigkeit vom Kernabstand r . Für $r \rightarrow \infty$ ist $U \rightarrow 0$. »Unendlich« ist hier schon etwa $10\,r_{eq}$: Es besteht keine Wechselwirkung zwischen den H-Atomen mehr. Bei etwa $3\,r_{eq}$ werden die Bindekräfte deutlich; die potentielle Energie sinkt ab und erreicht bei $r = r_{eq} = 74\text{ pm}$ einen (theoretischen) Minimalwert von $458,1\text{ kJ mol}^{-1}$. Bei $r < r_{eq}$ wird eine starke Coulombsche Abstoßungskraft zwi-

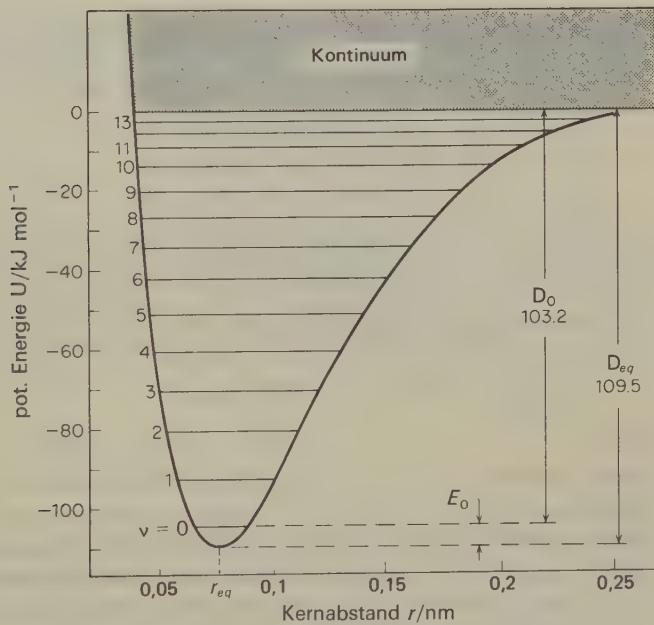


Abb. 15.4 Potentialkurve der Wasserstoffmolekel; die eingezeichneten Horizontalen sind die Schwingungsniveaus der Molekel. $D_0 \triangleq$ chemische Dissoziationsenergie; $D_{eq} \triangleq$ spektroskopische Dissoziationsenergie, bestimmt vom Minimum der Kurve aus (hypothetischer Gleichgewichtszustand der Molekel). Für die Nullpunktsenergie E_0 des anharmonischen Oszillators gilt $E_0 = \frac{1}{2} h \nu_0 - \frac{1}{4} h \nu_0 x + \frac{1}{8} h \nu_0 y - \dots$ mit $x, y \dots \triangleq$ Anharmonizitätskonstanten.

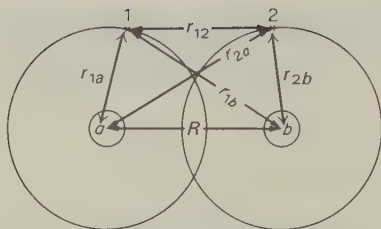


Abb. 15.5 Schematische Darstellung der Wechselwirkungen in einem System aus zwei Elektronen und zwei Protonen (Wasserstoffmolekel).

Ein aus zwei Protonen und zwei Elektronen bestehendes System mit den zugehörigen den Protonen wirksam; für $r \rightarrow 0$ ist $U \rightarrow \infty$. Im folgenden zeigen wir die quantenmechanische Behandlung der H_2 -Molekel.

hörigen Koordinaten zeigt Abb. 15.5. Dieses System ist recht ähnlich einem solchen aus zwei Elektronen und einem doppelt positiv geladenen Kern, nämlich dem Heliumatom (Abb. 14.19). Die Wasserstoffmolekel unterscheidet sich vom Heliumatom nur dadurch, daß die beiden positiven Ladungen auf zwei Kerne verteilt sind. Statt dem Ausdruck [14.76] für die potentielle Energie des Heliums erhalten wir nun einen solchen für die potentielle Energie der Wasserstoffmolekel (in atomaren Einheiten):

$$U = (r_{12}^{-1} - r_{1a}^{-1} - r_{2b}^{-1} - r_{1b}^{-1} - r_{2a}^{-1} + R^{-1})$$

Zur gesamten potentiellen Energie tragen die folgenden einzelnen Terme bei:

$$\begin{array}{ll} U_1 = r_{12}^{-1} & \text{Elektron 1 stößt Elektron 2 ab} \\ U_2 = -r_{1a}^{-1} & \text{Elektron 1 zieht Kern a an} \\ U_3 = -r_{2b}^{-1} & \text{Elektron 2 zieht Kern b an} \\ U_4 = -r_{1b}^{-1} & \text{Elektron 1 zieht Kern b an} \\ U_5 = -r_{2a}^{-1} & \text{Elektron 2 zieht Kern a an} \\ U_6 = R^{-1} & \text{Kern a stößt Kern b ab} \end{array} \quad [15.13]$$

Die Schrödingergleichung lautet dann:

$$\left[\frac{h^2}{16\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + (E - U) \right] \psi = 0 \quad [15.14]$$

Hierin beziehen sich ∇_1^2 und ∇_2^2 auf die Koordinaten von Elektron 1 und Elektron 2.

Die Hauptschwierigkeit bei diesem Problem wird durch den Term r_{12}^{-1} verursacht. Wenn dieser Term nicht wäre, könnten wir die Gleichung, ähnlich wie die für das H_2^+ , in Sphäroidkoordinaten separieren. Nun können wir uns allerdings mit recht gutem Gewissen darauf verlassen, daß wir das meiste, was wir über die kovalente Bindung im H_2^+ gelernt haben, auch auf das H_2 anwenden können. Die chemische Bindung wird also auch hier auf eine hohe Wahrscheinlichkeitsdichte der negativen Ladung zwischen den beiden Kernen zurückzuführen sein. Die Tatsache, daß beim H_2 die Bindungsenergie 458,1 kJ/mol und der Kernabstand

74,0 pm beträgt (268,2 kJ/mol und 106 pm beim H_2^+), zeigt deutlich, daß die Um die theoretisch berechnete Energie mit der experimentellen Kurve nach Abb. 15.4 vergleichen zu können, müssen wir die Energie des Systems für verschiedene Kernabstände R berechnen. Die Abstoßung zwischen den Kernen steuert stets einen Term $U_6 = \frac{1}{R}$ bei. Um die Energie der Elektronen zu berechnen,

wenden wir wie im Falle des He-Atoms und des H_2^+ -Molekelions die Variationsmethode an.

Bevor wir zu rechnen anfangen, müssen wir uns für eine vernünftige Form der Wellenfunktion für die beiden Elektronen in der Molekel, also für ein *Molekel-kovalente Bindung* aus zwei Elektronen stärker ist als die *Einelektronbindung*. *orbital* entscheiden. Was wäre nun eine Näherung erster Ordnung für ein Molekel-orbital in der H_2 -Molekel? Wenn wir die Kerne weit auseinanderziehen, begleitet jeden Kern ein Elektron; wir können das System dann als die Summe aus zwei H-Atomen darstellen. Das Molekelorbital würde demnach aus einer Überlagerung von zwei 1s-Orbitalen für H-Atome bestehen; das Zentrum des einen Orbitals wäre der Kern a und das Zentrum des anderen der Kern b :

$$\begin{aligned}\psi^{(1)} &= 1s_a(1) + 1s_b(1) \\ (1s_a &\equiv \psi_{1sa})\end{aligned}\quad [15.15]$$

Genau dieselbe Form hatten wir bei der Anwendung der Variationsmethode auf das H_2^+ angewendet. Es gilt: $1s_a = \exp(-r_{1a}/a_0)$ und $1s_b = \exp(-r_{1b}/a_0)$; hiermit erhalten wir

$$\psi^{(1)} = e^{-\frac{r_{1a}}{a_0}} + e^{-\frac{r_{1b}}{a_0}}$$

[15.15] ist ein Beispiel für die Bildung eines Molekelorbitals durch lineare Kombination von Atomorbitalen. Diese Methode nennt man *MO-LCAO-Näherung* (*Molecular Orbitals by Linear Combination of Atomic Orbitals*).

Unsere erste Näherungsfunktion für die H_2 -Molekel können wir daher folgendermaßen schreiben:

$$\psi_{MO}^{(1)} = [1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)] \quad [15.16]$$

Wir haben also beide Elektronen in demselben Molekelorbital $\psi_{MO}^{(1)}$ untergebracht. Dies geht, ohne Verletzung des PAULI-Verbots, aber nur, wenn die beiden Elektronen antiparallelen Spin haben.

Zur Berechnung der Energie setzen wir nun den Ausdruck für $\psi_{MO}^{(1)}$ aus [15.16] in [15.5] ein. Der Rechenvorgang entspricht im wesentlichen dem für das H_2^+ ; auf die Details müssen wir hier verzichten. Die hiernach berechnete Dissoziationsenergie $D_{eq}(H_2 \rightarrow 2H)$ beträgt 258,6 kJ/mol; der berechnete Kernabstand ist $r_{eq} = 85,0$ pm. Die experimentell bestimmten Werte sind 458,1 kJ/mol und 74,0 pm. Die Übereinstimmung ist mäßig; allein die Tatsache, daß die Be-

rechnung eine sehr stabile Molekel anzeigt, ist aber schon ein hinreichender Beweis dafür, daß unser Modell recht vernünftig gewählt ist.

Der nächste Schritt besteht nun, wie bei der Behandlung des He-Atoms, in der Einführung eines Skalenfaktors. Hiermit erhalten wir für das Molekelorbital:

$$\psi^{(2)} = e^{-\frac{Zr_a}{a_0}} + e^{-\frac{Zr_b}{a_0}} \quad [15.17]$$

Ein Energieminimum finden wir für $Z = 1,197$; hiermit erhalten wir für D_{eq} 334,7 kJ/mol und für $r_{eq} = 73,2$ pm. Anders als beim He-Atom ist hier die effektive Ladung größer als die Ladung am jeweiligen Kern. Die Elektronen werden also in ein kleineres Volumen hineingepreßt, und zwar in größerer Nachbarschaft zu den Kernen; hierdurch verringert sich ihre potentielle Energie. Gewiß, damit steigt auch ihre kinetische Energie; dennoch verringert sich die Gesamtenergie der Elektronen, wenn sie näher zu den Kernen gezogen werden. Die Verbesserung im Wert für D_{eq} ist aber immer noch recht bescheiden. Die Ursache hierfür liegt auf der Hand; wir haben den Effekt der Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen noch nicht berücksichtigt. Das Molekelorbital [15.17] zwingt in der Tat beide Elektronen für eine beträchtliche Zeit in die Nähe desselben Kerns, unterschätzt also die zwischenelektronische Abstoßung erheblich.

Wenn wir die gegenseitige Abstoßung der Elektronen in der Weise berücksichtigen wollen, daß die Elektronen stets möglichst weit voneinander entfernt sind, dann können wir die Wellenfunktion mit einem zusätzlichen Term schreiben, der die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt. Das Molekelorbital [15.15] ist eine Linearkombination der 1s-Orbitale des atomaren Wasserstoffs (MO-LCAO). Wenn man nun auch noch 2s- und andere höhere Zustände berücksichtigt, können die Elektronen noch weitere Plätze finden, um sich gegenseitig aus dem Wege zu gehen. Auf diese Weise bringen wir den Wert für D_{eq} auf 386,2 kJ/mol.

Bis jetzt haben wir es vermieden, den Elektronenabstand r_{12} in irgendeiner Weise in unsere Wellenfunktion einzuführen; so aber liefern auch die kompliziertesten Funktionen eine Dissoziationsenergie nicht über 410 kJ/mol, also noch 10% unter dem experimentellen Wert. JAMES und COOLIDGE haben nun eine komplizierte Funktion aufgestellt, die einen Term für den Elektronenabstand r_{12} enthält:

$$\psi = e^{-\delta(\mu_1 + \mu_2)} \sum_{m,n,j,k,p} C_{mnjkp} [\mu_1^m \mu_2^n v_1^j v_2^k + \mu_1^n \mu_2^m v_1^k v_2^j] r_{12}^p \quad [15.18]$$

Die Exponenten m, n, j, k und p sind ganze Zahlen, die Konstante δ hat einen Wert von 0,75. Die Größen C_{mnjkp} sind variable Parameter. Das beste Ergebnis ($D_e = 455,2$ kJ/mol) erzielten diese Autoren mit einem Ausdruck, der 13 Terme, darunter 5 Terme mit r_{12} , enthielt. KOLOS und ROTHAAAN erweiterten die Funktion auf 50 Terme und erhielten $D_{eq} = 457,8$ kJ/mol und $r_{eq} = 74,1$ pm. Abb. 15.6 zeigt die Wellenfunktionen dieser Forscher und darin die Tendenz der beiden Elektronen, sich so weit wie möglich aus dem Wege zu gehen.

Eine Wellenfunktion wie die von KOLOS und ROTHAAAN beschreibt eine Elektronenverteilung, die gleich jener in der H_2 -Molekel ist. Die Funktion ist aber

Abb. 15.6 Aufenthaltswahrscheinlichkeit des zweiten Elektrons entlang der Verbindungsachse der beiden Kerne in der Wasserstoffmolekel (für zwei verschiedene, festgelegte Aufenthaltspunkte r_{1a} und r_{1b} des ersten Elektrons).

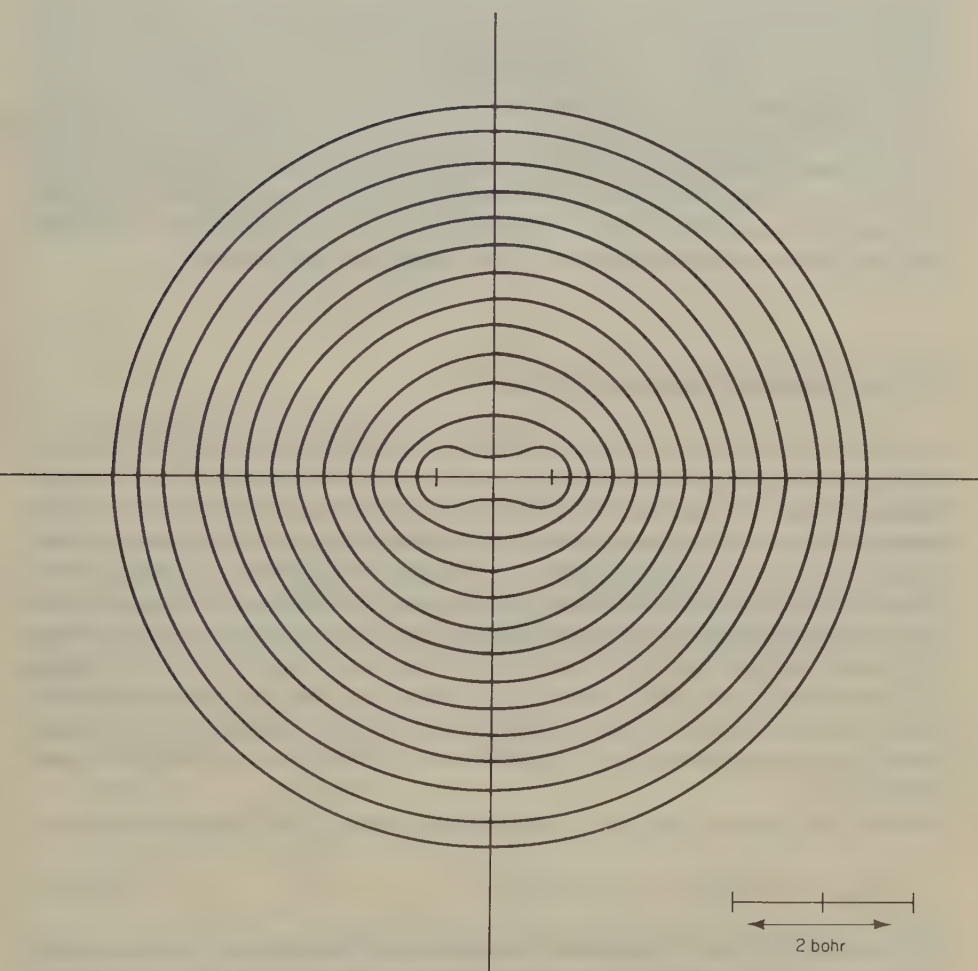
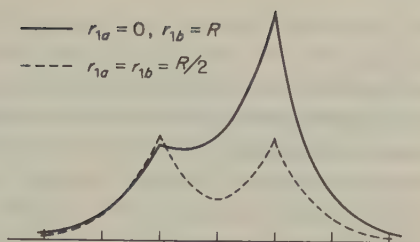


Abb. 15.7 Gesamte Elektronendichte in der Wasserstoffmolekel in der Ebene der Kernverbindungsachse. (Benachbarte Konturlinien unterscheiden sich um einen Faktor 2.)

so kompliziert, daß eine einfache physikalische Interpretation ihrer Terme nicht möglich ist. *Ein einfaches physikalisches Bild kovalenter Bindungen kann man sich nur auf der niedrigen Ebene einfacher Näherungsfunktionen machen.* Die qualitative Ursache für eine chemische Bindung ist uns klar: Zwei Kerne bauen um sich herum eine gemeinsame Elektronenwolke auf, und das System wird durch die elektrostatische potentielle Energie stabilisiert (es »rutscht in eine Potentialmulde«). Die Bindung selbst, als ein einfach zu verstehendes Modell, hat sich jedoch in den undurchdringlichen Dschungel der Wellenfunktionen geflüchtet.

Recht anschaulich lassen sich die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen an einfachen Molekeln durch eine Art Karte mit Höhenlinien darstellen. A. C. WAHL hat derartige Konturkarten für eine Anzahl von Molekeln publiziert; die zugrundeliegenden Daten wurden von einem Computer berechnet. Abb. 15.7 zeigt eine solche Darstellung für die Wasserstoffmolekel; der gewählte Schnitt geht durch die beiden Kerne. Von außen nach innen nimmt die Elektronendichte von Linie zu Linie jeweils auf das Doppelte zu. Wir haben also eine geometrische Reihe von Elektronendichten, im Gegensatz zu den gewöhnlichen geographischen Karten, bei denen die Höhenlinien in einer arithmetischen Reihe dargestellt sind. Die der Abb. 15.7 zugrunde liegenden Wellenfunktionen sind nicht ganz so gut wie die KOLOS-ROOTHAAN-Funktionen; sie zeigen jedoch mit hinreichender Annäherung die Elektronenverteilung in einfachen zweiatomigen Molekeln.

6. Die Valenz-Bindungs-Methode

Die von HEITLER und LONDON für die Berechnung der Energie der H_2 -Molekel verwendete Methode unterschied sich von der eben beschriebenen Methode der Molekelorbitale. Sie war das erste Beispiel der heute in der molekularen Quantenmechanik verwendeten *Valenz-Bindungs-Methode* (valence-bond-method). Diese Methode ist eng verwandt mit der klassischen Strukturtheorie der organischen Chemie, bei der Molekeln formal aus Atomen und chemischen Bindungen in bestimmten Raumwinkeln konstruiert werden. Um es etwas genauer auszudrücken: Die Atome stellen einige ihrer äußeren oder Valenzelektronen für die Knüpfung von Bindungen zu anderen Atomen zur Verfügung; Molekeln bestehen also aus Atomrümpfen und den zwischen diesen Atomrümpfen geknüpften Bindungen. Beim H_2 steuert jedes Atom ein Valenzelektron bei, die Protonen stellen die Atomrümpfe dar.

Die von HEITLER und LONDON verwendete, angenäherte Wellenfunktion lautete:

$$\psi_{VB}^{(1)} = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1) \quad [15.19]$$

Das Argument für die Wahl dieser Funktion ist sehr interessant. Die Autoren begannen mit der Betrachtung von zwei einzelnen H-Atomen, zu denen je ein Elektron gehört. Eine Wellenfunktion, die das Elektron 1 dem Kern a und das Elektron 2 dem Kern b zuordnet, ist dann das Produkt

$$\varphi_1 = 1s_a(1)1s_b(2)$$

Aus der Tatsache, daß Elektronen nichtunterscheidbare Teilchen sind, wurde dann die Forderung abgeleitet, daß die Wellenfunktion für zwei eng benachbarte Wasserstoffatome diese Tatsache berücksichtigen muß. Dies wird durch zwei einfache Wellenfunktionen der folgenden Art erfüllt:

$$\begin{aligned}\psi_s &= 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1) = \varphi_1 + \varphi_2 \\ \psi_a &= 1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1) = \varphi_1 - \varphi_2\end{aligned}$$

[15.20]

Die Funktion ψ_s nennt man *symmetrisch* in bezug auf die Koordinaten der Elektronen, da sie sich nicht verändert, wenn die Indizes (1) und (2) ausgetauscht werden. Die Funktion ψ_a nennt man *antisymmetrisch* in bezug auf die Elektronenkoordinaten, da sie das Vorzeichen ändert, wenn wir die Indizes (1) und (2) austauschen. Da die Elektronendichte durch $|\psi^2|$ ausgedrückt wird, wird die Elektronenverteilung durch die Änderung von ψ in $-\psi$ nicht beeinflusst. Wenn wir die obigen Wellenfunktionen [15.20] in die Formel für die Variationsmethode [15.5] einsetzen, erhalten wir:

$$E = \frac{\int (\varphi_1 \pm \varphi_2) \hat{H} (\varphi_1 \pm \varphi_2) d\tau}{\int (\varphi_1 \pm \varphi_2)^2 d\tau}$$

[15.21]

7. Der Einfluß des Elektronenspins

Um eine korrekte Wellenfunktion zu erhalten, müssen wir noch die Spineigenschaften der Elektronen berücksichtigen. Die Spinquantenzahl m_s erlaubt Werte von $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$; sie bestimmt Größe und Richtung des Spins. Wir führen nun zwei Spinfunktionen α und β entsprechend den beiden Werten für die Spinquantenzahl ein. Für Zweielektronensysteme sind also vier komplette Spinfunktionen möglich:

Spinfunktion	Elektron 1	Elektron 2
$\alpha(1) \alpha(2)$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$\alpha(1) \beta(2)$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\beta(1) \alpha(2)$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$\beta(1) \beta(2)$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Wenn die Spins dieselbe Richtung haben, nennt man sie *parallel*, wenn sie entgegengesetzte Richtungen haben, nennt man sie *antiparallel*. Die Nichtunterscheidbarkeit von Elektronen zwingt uns wieder, entweder symmetrische oder antisymmetrische Linearkombinationen für unser Zweielektronen-

system zu wählen. Es gibt drei Möglichkeiten für symmetrische Spinfunktionen, jedoch nur eine antisymmetrische Spinfunktion:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\} \text{symmetrisch}$$

$$\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \quad \text{symmetrisch}$$

$$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \quad \text{antisymmetrisch}$$

Die komplette Wellenfunktion für das H_2 -System erhält man nun durch Kombination dieser vier Spinfunktionen mit den zwei Wellenfunktionen der Atomorbitale. Damit erhalten wir insgesamt 8 Funktionen.

An dieser Stelle müssen wir uns an das PAULISCHE Ausschlußprinzip erinnern, das die Zahl der möglichen Wellenfunktionen entscheidend einschränkt. Es lautet hier: *Jede erlaubte Wellenfunktion für ein System aus zwei oder mehr Elektronen muß antisymmetrisch sein in bezug auf den gleichzeitigen Austausch von Lage und Spin-koordinate für irgendein Paar von Elektronen.*

In unserem Falle sind also nur solche Wellenfunktionen erlaubt, die entweder aus symmetrischen Orbitalen und antisymmetrischen Spins oder aus antisymmetrischen Orbitalen und symmetrischen Spins gebildet werden. Für das H_2 -System gibt es vier Kombinationen dieser Art:

Orbital	Spin	Gesamtspin	Term
$a(1)b(2) + a(2)b(1)$	$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$	0 (Singulett)	$^1\Sigma$
$a(1)b(2) - a(2)b(1)$	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \end{array} \right.$	1 (Triplett)	$^3\Sigma$

Das Termsymbol Σ drückt die Tatsache aus, daß der molekulare Zustand, der sich in diesem Falle ja aus den zwei atomaren S-Termen zusammensetzt, einen Drehimpuls von 0 um die Molekelachse (Verbindungsline der beiden Atome) besitzt*.

Die Multiplizität des Terms, also die Zahl der zu einem Term gehörenden Wellenfunktionen, bezeichnet man durch eine links hochgesetzte Zahl. Diese Multiplizität ist stets $2S + 1$; hierbei bedeutet S die Gesamtspinquantenzahl.

8. Ergebnisse der Methode von HEITLER und LONDON

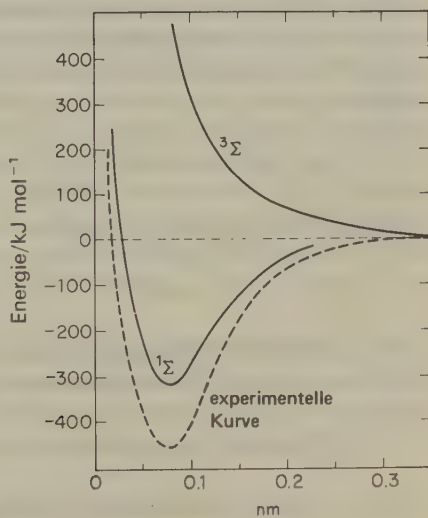
Wenn wir die Energie aus [15.21] und die VB -Wellenfunktionen nach [15.20] berechnen, dann finden wir für den $^1\Sigma$ -Zustand (Funktionen $\varphi_1 + \varphi_2$) ein tiefes Minimum in der Kurve für die potentielle Energie der Molekel. Die Funktion

* Die Quantenzahlen λ_i der individuellen Elektronen addieren sich zu einer Resultierenden Λ . Die zu den Werten $\Lambda = 0, 1, 2$ gehörenden Zustände bezeichnet man mit Σ, Π, Δ .

$\varphi_1 - \varphi_2$ ($^3\Sigma$ - oder Triplettzustand) führt zu einer Abstoßung bei allen Werten von R . Abb. 15.8 zeigt die theoretischen zusammen mit den experimentellen Ergebnissen.

Eine kovalente Bindung zwischen zwei Atomen besteht nach dieser Formulierung aus einem Paar gemeinsamer Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Nur unter der Voraussetzung antiparallelen Spins können die beiden Elektronenwellen im Bereich zwischen den Kernen in Phase stehen und sich gegenseitig verstärken, so daß die anziehenden Kräfte im System überwiegen. Wenn die Spins parallel sind, löschen sich die Elektronenwellen im Bereich zwischen den beiden Protonen durch Interferenz gegenseitig aus. Es bleibt dann nur noch eine geringe Elektronendichte übrig, um die Protonen zusammenzuhalten; die positiv geladenen Kerne stehen sich also nahezu »nackt« gegenüber und die Abstoßungskräfte überwiegen. Es ist interessant sich vorzustellen, daß die Chancen für das Auftreten von Anziehungskräften, wenn wir zwei Wasserstoffatome zusammenbringen, nur 1 : 3 stehen: Der stabile Zustand ist ein Singulett, der abstoßende ein Triplett.

Die mit der einfachen VB -Behandlung erhaltene Bindungsenergie beträgt 303,3 kJ/mol; der berechnete Wert von r_{eq} beträgt 80 pm. Dieses Resultat ist tatsächlich etwas besser als das nach der einfachsten MO -Behandlung erhaltene. Der Grund hierfür liegt darin, daß die VB -Wellenfunktion der Möglichkeit, daß zwei Elektronen einmal zum selben Kern gehören, kein so großes Gewicht beimißt. Leider ist aber das physikalische Bild der einfachen HEITLER-LONDON-Theorie nicht korrekt. Es führte zur Vorstellung einer Bindungsenergie, die ihre Ursache vor allem in dem größeren verfügbaren Raum für die Elektronen hat; dies bedeutet aber eine Verringerung der *kinetischen Energie* des Systems. In Wirklichkeit ist die Bindungsenergie jedoch, wie wir zuvor gesehen haben, auf eine Verringerung der elektrostatischen *potentiellen Energie* zurückzuführen.



15.8 Potentialkurve der H₂-Molekel nach Heitler und London für den Singulett- ($^1\Sigma$) und den Triplettzustand ($^3\Sigma$).

Als nächstes müssen wir daher den Skalenfaktor auf die Heitler-London-Funktionen anwenden, indem wir die modifizierten Atomorbitale $e^{-\frac{Z'r_a}{a_0}}$ einsetzen. Mit einem Wert von $Z' = 1,166$ ziehen wir die Elektronenverteilung etwas stärker zusammen. Hierdurch steigt die kinetische Energie etwas an, zu gleicher Zeit fällt die potentielle Energie jedoch drastisch ab. Als Ergebnis dieser Rechnung erhält man eine Bindungsenergie von 363,2 kJ/mol bei $r_{eq} = 74,3$ pm. Um zu wirklich genauen Ergebnissen zu kommen, müssen wir wie bei der *MO*-Methode Terme für die Elektronenkorrelation einführen. Schließlich gelangen wir sowohl mit der *VB*- als auch mit der *MO*-Methode zu denselben Werten für die Elektronendichten, die Energien und andere berechnete Eigenschaften der H_2 -Molekel.

9. Vergleich der *MO*- und der *VB*-Methode

Die Molekelorbital- und die Valenzbindungsmethode stellen zwei grundlegende Möglichkeiten der quantenmechanischen Behandlung von Molekeln dar. Wie lassen sie sich jedoch untereinander vergleichen?

Bei der *VB*-Methode beginnt man mit individuellen Atomen und betrachtet die Wechselwirkungen zwischen diesen. Erlaubte Wellenfunktionen für zwei Atome a und b und zwei nicht unterscheidbare Elektronen (1) und (2) sind $\psi_1 = a(1)b(2)$ und $\psi_2 = a(2)b(1)$, wobei $a(1)$ eine Wellenfunktion für das Elektron (1) beim Kern a und $b(1)$ eine Wellenfunktion für Elektron (1) am Kern b ist. Entsprechendes gilt für das Elektron (2). Für die *VB*-Wellenfunktion gilt dann:

$$\psi_{VB} = a(1)b(2) + a(2)b(1)$$

Bei der *MO*-Behandlung der Molekel beginnen wir mit den zwei Kernen. Dann können wir die Wellenfunktion für ein einzelnes Elektron, das sich im Feld der beiden Kerne bewegt, als eine lineare Kombination der Atomorbitale (*LCAO*) schreiben:

$$\psi_1 = c_1 a(1) + c_2 b(1)$$

Analog gilt für das zweite Elektron

$$\psi_2 = c_1 a(2) + c_2 b(2)$$

Die kombinierte Wellenfunktion für zwei Elektronen und zwei Kerne ist das Produkt dieser beiden Einzelfunktionen:

$$\psi_{MO} = \psi_1 \psi_2 = c_1^2 a(1)a(2) + c_2^2 b(1)b(2) + c_1 c_2 [a(1)b(2) + a(2)b(1)]$$

Von den beiden Funktionen ψ_{VB} und ψ_{MO} gibt die letztere den Konfigurationen,

bei denen beide Elektronen sich um denselben Kern bewegen, ein großes statistisches Gewicht. Diese Konfigurationen entsprechen bei einer Molekel AB den ionischen Strukturen A^+B^- und A^-B^+ . Die Funktion ψ_{VB} vernachlässigt diese ionischen Terme völlig. Gemessen an der Wirklichkeit ist es so, daß die einfache MO -Methode die ionischen Terme beträchtlich überschätzt, während die einfache VB -Methode sie beträchtlich unterschätzt. Der wahre Beitrag der ionischen Strukturen stellt gewöhnlich einen Kompromiß zwischen diesen beiden Extremen dar. Die Behandlung dieses Kompromisses erfordert natürlich einen höheren mathematischen Aufwand: Den Ausdrücken für die Wellenfunktionen müssen weitere Terme beigelegt werden, so z. B. ionische Terme zu den VB -Funktionen.

10. Chemie und Mechanik

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. Diese vielzitierte Feststellung wurde schon 1929 von DIRAC gemacht, etwa 3 Jahre nach der Entdeckung der Quantenmechanik. Sie ist heute genauso wahr und herausfordernd wie damals. Mit den heutigen Computern können in einigen Minuten Rechnungen ausgeführt werden, für die man früher 1 Jahr brauchte. Trotzdem sind exakte Berechnungen erst bei den allereinfachsten Molekeln möglich, und es sieht so aus, als ob Molekeln mit etwa 20 Elektronen noch für eine gute Weile die obere Grenze dessen darstellen, was überhaupt einer genauen quantenmechanischen Berechnung unterzogen werden kann*.

Die Natur dieses Problems sei an der Methanmolekel diskutiert. Das CH_4 besteht aus 5 Kernen und 10 Elektronen. Die exakte Schrödingergleichung für dieses System bestünde aus einer partiellen Differentialgleichung mit 45 Variablen. Selbst wenn wir die BORN-OPPENHEIMER-Approximation anwenden, bleiben noch 30 Variable für die Elektronenbewegungen übrig. Auch wenn wir berücksichtigen, daß die hohe Symmetrie der Molekel eine weitere Vereinfachung des Problems darstellt, wäre eine vollständige MO -Behandlung des CH_4 zu schwierig, als daß man sie mit den gegenwärtigen Rechenmöglichkeiten lösen könnte. Die Theoretiker begnügen sich daher in diesem Fall, und erst recht bei noch komplizierteren Molekeln, mit den experimentellen Werten über die Gleichgewichtslagen der Kerne und berechnen dann die Energie und die Wellenfunktionen für diese bestimmte Konfiguration.

Wir dürfen aber hoffen, aus quantenmechanischen Berechnungen genaue Informationen über die Elektronenverteilung wenigstens in leichten Atomen und Molekeln zu erhalten. Solche Informationen sollten uns dann ein tiefes Verständnis der Faktoren vermitteln, die für das Zustandekommen von Molekelstrukturen

* Nach C. A. COULSON: *Present State of Molecular Structure Calculations*; *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 170.

verantwortlich sind. Anschließend können wir versuchen, diese quantenmechanischen Informationen in halbempirische Konzepte umzumünzen, mit denen der Chemiker umgeht: die Natur der chemischen Bindungen, Elektronegativitäten, angeregte Zustände und ähnliche Begriffe. Auf diese Weise könnten wir das chemische Verhalten auch komplizierterer Molekeln auf einer quantenmechanischen Grundlage diskutieren.

EINSTEIN schrieb einmal den Satz:

Being is always something which is mentally constructed by us. The nature of such constructs does not lie in their derivation from what is given by the senses. Such a type of derivation is nowhere to be had. The justification of these constructs, which represent »reality« for us, lies above all in quality of making intelligible what is sensually given.

Das Konzept der *chemischen Bindung* ist ein gutes Beispiel für eine spezifisch *chemische Gedankenkonstruktion*, die uns die Ergebnisse chemischer Experimente verständlich macht und uns damit in die Lage versetzt, neue chemische Experimente auszudenken. Für einen Chemiker, der an der Chlorophyllsynthese arbeitet, ist die chemische Bindung »realer« als molekulare Wellenfunktionen, die nur als mathematische Ausdrücke verständlich sind, – so z. B. die JAMES-COOLIDGE-Wellenfunktionen für die Wasserstoffmolekel.

Sinneswahrnehmungen und Erfahrungen stellen zunächst ein undifferenziertes Kontinuum dar; aus dieser Fülle extrahiert der menschliche Geist bestimmte, logisch zusammenhängende Einheiten. Ob er sie selber schafft oder ob er sie entdeckt, ist eine paradoxe Frage. Imitiert die Natur die Kunst, oder schildert die Kunst die Natur? Irgendeine individuelle, in sich geschlossene Einheit ist stets in einem gewissen Sinne unverträglich mit dem kontinuierlichen Feld, aus dem man sie herausgelöst hat. KANT drückte dies im Hinblick auf den Atomismus so aus: Die Vorstellung einer letzten unteilbaren Einheit, dem Atom, und unsere unmittelbare Erkenntnis des Raums sind unverträglich. In anderer Form drückt dies C. F. v. WEIZSÄCKER aus: Chemie und Mechanik sind *komplementär*. Wenn wir die Mechanik soweit treiben, als es irgend geht, dann verschwindet die Chemie. Wenn wir die Chemie an ihre äußersten Grenzen treiben, dann verschwindet die Mechanik. Wenn wir bei dem oben gewählten Bild bleiben wollen, dann ist die Berechnung der H_2 -Struktur nach JAMES und COOLIDGE reine Mechanik ohne Chemie, die Synthese des Chlorophylls oder die Strukturaufklärung des Insulins reine Chemie ohne Mechanik. Wer sagt, die Chemie sei angewandte Mathematik oder angewandte Physik, der sagt etwas ähnlich Sinnvolles wie »die Dichtkunst ist angewandte Musik«.

11. Molekelorbitale für homonukleare zweiatomige Molekeln

Die *VB*-Methode beruht auf dem chemischen Konzept, daß in den Molekeln in irgendeiner Weise auch die Atome existieren, und daß die Struktur einer Molekel aus den Atomen, die sich zur Molekel zusammentun, und aus den *Bindungen* zwischen diesen Atomen erklärt werden kann. Die *MO*-Methode trachtet danach, die Vorstellung von Atomen innerhalb der Molekeln aufzugeben; sie beginnt mit dem Konzept positiv geladener Kerne, die eine bestimmte räumliche Anordnung besitzen. In dieses elektrostatische Feld bringt man anschließend die Gesamtzahl der Elektronen, und zwar eins nach dem anderen. In ihrer Auffassung der Molekelstruktur ist die *MO*-Theorie wesentlich stärker physikalisch als chemisch orientiert; sie sieht keine Atome, die durch Bindungen verknüpft sind, sondern einen Elektronenpudding unterschiedlicher Dichte, in dem sich da und dort einige positive Kerne wie Rosinen finden.

Ein Orbital ist eine *1-Elektron-Wellenfunktion*, also eine Funktion der Koordinaten eines einzelnen Elektrons, $\psi(x_1, y_1, z_1)$. Enthält eine Molekel mehr als ein Elektron, dann kann die Orbitalbehandlung allenfalls eine erste Annäherung an die exakte Wellenfunktion darstellen, die ja für eine Molekel mit N Elektronen eine Funktion der Koordinaten all dieser Elektronen wäre:

$$\psi(x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2 \dots x_N y_N z_N).$$

Eine zweite Näherung für die Molekel mit N Elektronen wären die Zweielektronen-Wellenfunktionen, diese nennt man, analog den Orbitalen, nach einem geistreichen Vorschlag von SHULL [*J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1405] *Geminale* (von lat. *gemi*nus, Zwillinge). Eine Geminalfunktion wäre zum Beispiel eine Funktion der Form $\psi(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2)$. Das Konzept der Geminale betont die Bedeutung der Elektronenpaare bei der Festlegung von Molekelstrukturen. Rein intuitiv scheint es vernünftig zu sein, Geminale zur quantenmechanischen Behandlung chemischer Bindungen zu benutzen. Es bedarf aber noch beträchtlicher theoretischer Arbeit, bevor man entscheiden kann, ob Geminale die gebräuchlicheren Orbitale in der molekularen Quantenmechanik ersetzen können.

Wir haben gesehen, daß sich die Elektronen in einem Atom nur auf ganz bestimmten Energieniveaus, den Atomorbitalen, befinden können, die durch die Quantenzahlen n , l und m_l charakterisiert sind. In genau derselben Weise können die Elektronen in einer Molekel definierten Molekelorbitalen zugeordnet werden; in Übereinstimmung mit dem Pauliprinzip können sich höchstens jeweils zwei Elektronen auf einem bestimmten Molekelorbital befinden; sie besitzen dann antiparallelen Spin.

Wir betrachten zunächst die *Molekelorbitale der Wasserstoffmolekel*. Wenn man diese Molekel auseinanderzieht, trennt sie sich in zwei Wasserstoffatome H_a und H_b , wobei zu jedem dieser Atome ein einzelnes $1s$ -Atomorbital gehört. Kehrt man diesen Vorgang um und drückt die Wasserstoffatome zusammen, dann verschmelzen diese Atomorbitale in ein Molekelorbital, das von den Elektronen der Wasserstoffmolekel eingenommen wird. Ein Molekelorbital kann daher, wie wir schon gesehen haben, durch lineare Kombination der Atomorbitale konstruiert

werden (LCAO). Es ist also

$$\psi = c_1(1s_a) + c_2(1s_b) \quad [15.22]$$

Da die H_2 -Molekeln axialsymmetrisch sind, muß $c_1 = \pm c_2$ sein. Aus den beiden $1s$ -Atomorbitalen erhalten wir zwei mögliche Molekelorbitale (wenn wir die Normierungsfaktoren außer acht lassen):

$$\begin{aligned} \psi_g &= 1s_a + 1s_b \\ \psi_u &= 1s_a - 1s_b \end{aligned} \quad [15.23]$$

Abb. 15.9a zeigt schematisch diese beiden Molekelorbitale. Die $1s$ -Atomorbitale sind kugelsymmetrisch (vgl. 14-14). Wenn die zwei sich überlappenden Orbitale in Phase stehen, entspricht die resultierende Funktion ψ_g einer Erhöhung der Ladungsdichte der Elektronen zwischen den Kernen. Sind jedoch die beiden Atomorbitale in ihrer Phase entgegengesetzt, dann entspricht die resultierende Funktion ψ_u einer Verdünnung der Ladungsdichte zwischen den Kernen. Beide Molekelorbitale, ψ_g und ψ_u , sind symmetrisch in bezug auf die Molekelachse (die Verbindungslinie der beiden Kerne); der Drehimpuls um diese Achse ist 0 ($\lambda = 0$), es handelt sich also um σ -Orbitale. Das erste von den beiden bezeichnen wir als $1\sigma_g$ -Orbital. Wir nennen dies ein *bindendes Orbital*, da die Konzentration der negativen Ladung zwischen den beiden Kernen diese zusammenbindet. Das andere Orbital symbolisieren wir durch $1\sigma_u$. Wir nennen es ein *antibindendes Orbital*, da sich die beiden positiv geladenen Kerne wegen des Fehlens einer elektronischen Abschirmung gegenseitig abstoßen.

Die hier für die H_2 -Molekel beschriebenen Molekelorbitale gelten qualitativ nebst ihrer Symbolik auch für andere homonukleare zweiatomige Molekeln wie Li_2 oder N_2 . In ähnlicher Weise wurden ja auch die Atomorbitale für schwerere Atome aus der exakten Theorie für das Wasserstoffatom abgeleitet.

Das Aufbauprinzip der Molekeln ist nun ähnlich dem der Atome. Man hält die Kerne in ihren Positionen fest und setzt die Elektronen eins nach dem anderen in die verfügbaren Molekelorbitale der jeweils niedrigsten Energie ein. Hierbei fordert das Pauliprinzip wieder, daß sich auf einem beliebigen Orbital jeweils maximal zwei Elektronen mit antiparallelem Spin befinden können.

Bei der H_2 -Molekel befinden sich die beiden Elektronen im $1\sigma_g$ -Orbital. Die zugehörige Konfiguration $(1\sigma_g)^2$ entspricht einer Einfachbindung zwischen den beiden H-Atomen, also einem bindenden Elektronenpaar.

Die nächstgrößere Molekel wäre eine solche mit insgesamt drei Elektronen, nämlich das He_2^+ . Das Helium-Molekelion hat die Konfiguration $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$. In diesem System haben wir also zwei bindende Elektronen und ein antibindendes Elektron; es ist also zu erwarten, daß die bindenden Kräfte überwiegen. Dieses Molekelion wurde tatsächlich durch sein Spektrum identifiziert; es hat eine Dissoziationsenergie von 3,0 eV (290 kJ mol^{-1}).

Bringt man zwei Heliumatome zusammen, so erhält man die Konfiguration $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$. Die Wirkung der zwei bindenden wird durch die Wirkung der

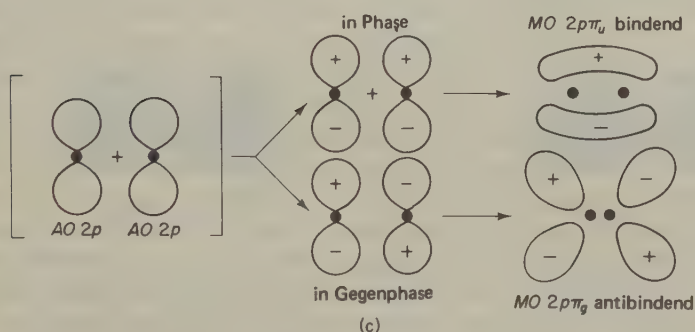
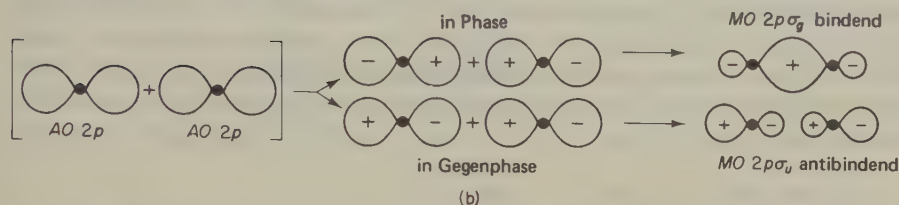
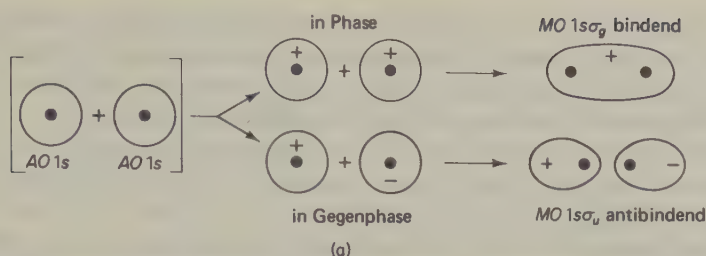
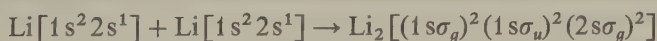


Abb. 15.9 Bildung von Molekelorbitalen durch lineare Kombination der Atomorbitale (LCAO). Die Vorzeichen in den Orbitalen (+ und -) geben die Vorzeichen (Phasen) der Wellenfunktionen an.

antibindenden Elektronen kompensiert; es bildet sich also keine stabile He_2 -Molekel.

Die nächsthöheren Atomorbitale sind die 2s-Orbitale. Diese verhalten sich wie die 1s-Orbitale; sie stellen die $2\sigma_g$ - und $2\sigma_u$ -Molekelorbitale zur Verfügung, welche die Aufnahme von vier weiteren Elektronen erlauben. Wenn wir zwei Lithiumatome mit ihren je drei Elektronen zusammenbringen, bildet sich die Li_2 -Molekel. Dieser Vorgang läßt sich folgendermaßen formulieren:



Da wir uns nur für das chemische Verhalten, also für das Auftreten von Bindungen interessieren, berücksichtigen wir nur die Elektronen in der äußersten Schale (die

Valenzelektronen). Beim Li_2 brauchen wir also die Molekelorbitale der Elektronen auf der K -Schale nicht zu bezeichnen, wir schreiben die Li_2 -Konfiguration daher als $[\text{KK}(2s\sigma_g)^2]$. Die Molekel hat eine Dissoziationsenergie von $1,14 \text{ eV}^*$. Abb. 15.10 zeigt die Konturen der Elektronendichten für das Li_2 .

Die hypothetische Molekel Be_2 mit ihren 8 Elektronen ist nichtexistent, da ihre Konfiguration $[\text{KK}(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2]$ sein würde und sich damit die bindenden und antibindenden Kräfte aufheben würden.

Die nächsten Atomorbitale sind die in Abb. 15.9 gezeigten $2p$ -Orbitale. Diese drei Orbitale (p_x , p_y , p_z) stehen jeweils senkrecht aufeinander; die Elektronendichteverteilung zeigt die charakteristische »Wespentaille« der p -Orbitale. Das stabilste MO, das aus diesen atomaren p -Orbitalen gebildet werden kann, ist das mit der stärksten Überlappung in Richtung der internuklearen Achse (Abb. 15.9b). Dieses bindende Orbital und die zugehörigen antibindenden Orbitale werden folgendermaßen geschrieben:

$$\psi_g = \psi_a(2p_x) + \psi_b(2p_x) \quad 2p\sigma_g$$

$$\psi_u = \psi_a(2p_x) - \psi_b(2p_x) \quad 2p\sigma_u$$

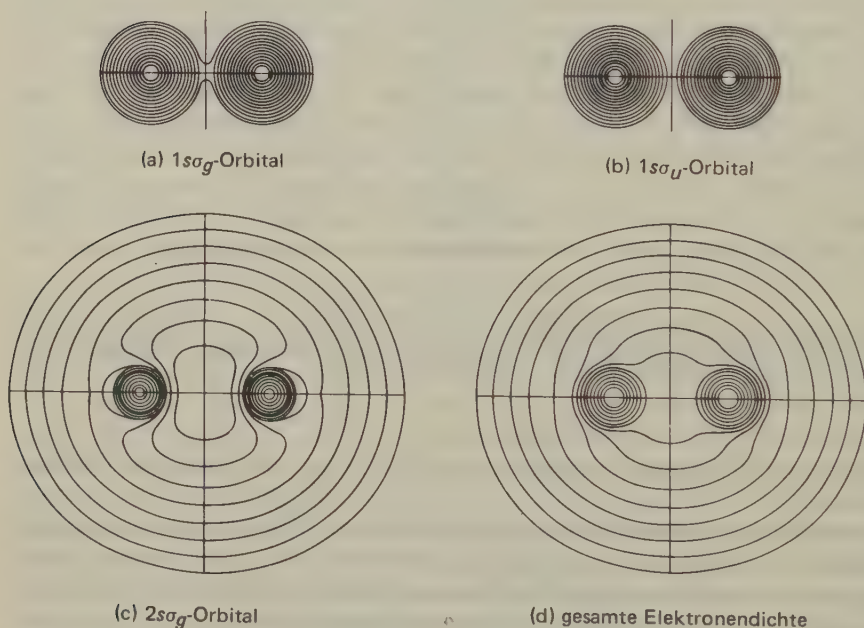


Abb. 15.10 Konturkarten der Elektronendichten für einzelne Orbitale und der gesamten Elektronendichte der Li_2 -Molekel. Benachbarte Konturlinien unterscheiden sich um einen Faktor 2. Die äußerste Konturlinie entspricht einer Elektronendichte von $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ e}^- (\text{bohr})^{-3}$. Als Kernabstand wurde der experimentell bestimmte Wert von $0,2672 \text{ nm}$ gewählt. [Nach A. C. Wahl; für eine Diskussion sei auf die Publikation in *Science* 151 (1966) 961 verwiesen.]

* Neuerer Wert: $1,11 \text{ eV}$; s. C. H. Wu, J. Chem. Phys. 65 (1976) 3181... 6.

Diese Orbitale haben dieselbe Symmetrie in bezug auf die internukleare Achse wie die σ -Orbitale, die sich aus den atomaren s-Orbitalen bilden. Ihr Drehimpuls um diese Achse ist daher ebenfalls 0 ($\lambda = 0$), es handelt sich also um σ -Orbitale. Die Molekelorbitale, die sich aus den p_y - und p_z -Atomorbitalen bilden, unterscheiden sich in ihrer Form deutlich von den eben beschriebenen σ -Orbitalen (Abb. 15.9c). Wenn die beiden Atome zusammengebracht werden, verschmelzen die Flanken der p_y - oder p_z -Orbitale; hierbei bilden sich zwei wurstförmige Ladungsverteilungen, eine oberhalb und eine unterhalb der internuklearen Achse. Diese Orbitale haben einen Drehimpuls von 1 ($\lambda = 1$), es handelt sich also um π -Orbitale.

12. Das Korrelationsdiagramm

Das Verständnis der Molekelorbitale und der Vergleich zwischen den Energieniveaus dieser Orbitale mit den entsprechenden Niveaus in den Atomen wird durch das Modell des *vereinigten Atoms* beträchtlich erleichtert. Bei dieser Modellvorstellung beginnen wir mit 2H-Atomen im selben Quantenzustand (z. B. 1s); diese Atome drücken wir nun allmählich zusammen, bis durch Vereinigung der Kerne und der Elektronenhüllen das Heliumatom entsteht. Auf diese Weise können wir die ursprünglichen Atomorbitale im Wasserstoffatom mit den Atomorbitalen des Heliums vergleichen. Bei dieser Operation der Vereinigung zweier Wasserstoffatome zum Heliumatom müssen wir zwangsläufig den Zustand der Wasserstoffmolekel durchschreiten, wenn nämlich der Abstand der beiden Protonen dem Kernabstand in der Wasserstoffmolekel entspricht.

Abb. 15.11 zeigt ein solches *Korrelationsdiagramm*. Die Zusammenhänge zwischen den Orbitalen der isolierten Atome und den Orbitalen des »vereinigten Atoms« werden meist deutlich, wenn wir die Symmetrieeigenschaften der Orbitale berücksichtigen. Wir wollen einmal annehmen, daß die Atome A und B, jeweils im $1\sigma_u$ -Orbital (Abb. 15.9), zusammengedrückt werden. Das Ergebnis wäre offensichtlich ein Orbital mit der typischen Form der p-Orbitale, das niedrigste p-Orbital des vereinigten Atoms wäre also das $2p$ -Orbital des Heliums. Die Regel, daß sich Energiefunktionen derselben Symmetrie nicht kreuzen, ist auch bei der Aufstellung dieses Korrelationsdiagramms nützlich: Die beiden Energiefunktionen (Energie in Abhängigkeit vom Kernabstand) von Orbitalen derselben Symmetrie können sich nicht kreuzen. Ein σ_g kann niemals ein anderes σ_g kreuzen, sehr wohl jedoch ein σ_u . Ob ein Molekelorbital bindend oder antibindend ist, können wir ebenfalls einem solchen Korrelationsdiagramm entnehmen; Voraussetzung für ein bindendes Orbital ist, daß die Energie des Systems bei der Vereinigung der Atome sinkt. Unser Korrelationsdiagramm (15.11) zeigt die folgenden bindenden Orbitale: $1\sigma_g$, $2\sigma_g$, $2p\sigma_g$, $2p\pi_u$, $3s\sigma_g$, $3p\sigma_g$, $3p\pi_u$, $3d\sigma_g$, $3d\pi_u$, $3d\delta_g$.

Eingehende Berechnungen der Orbitalenergien (1-Elektron-Funktionen) wurden mit Hilfe der Methode des selbstkonsistenten Feldes durchgeführt; Tab. 15.2 zeigt

Mole- kel	Lit.	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$
Li ₂	(1)	− 4,8806	− 4,8802	− 0,3604	0,0580	0,1282	0,1834	0,3206	0,7230
	(2)	− 4,8710	− 4,8705	− 0,3627	0,0551		0,2158		0,7918
Be ₂	(2)	− 9,4187	− 9,4181	− 0,8512	− 0,4416		0,1110		1,0882
B ₂	(3)	− 15,3530	− 15,3514	− 1,3552	− 0,6990	− 0,6824	0,0172		1,2898
C ₂	(2)	− 22,6775	− 22,6739	− 2,0567	− 0,9662	− 0,8407	− 0,0444	0,5295	2,2598
N ₂	(4)	− 31,4438	− 31,4396	− 2,9054	− 1,4612	− 1,1595	− 1,0892	0,5459	2,2054
	(2)	− 31,2911	− 31,2885	− 2,8421	− 1,4272	− 1,6908	− 1,1110	0,6004	2,2454
O ₂	(5)	− 41,1902	− 41,1854	− 3,0438	− 1,9564	− 1,0998	− 1,1128	− 0,7888	1,4784
F ₂	(2)	− 52,7191	− 52,7187	− 3,2517	− 2,7225	− 1,2159	− 1,0922	− 0,9489	0,6848

Literatur

(1) E. ISHIGURO, K. KAYAMA, M. KOTANI und Y. MIZUNO, *J. Phys. Soc. Japan* 12 (1957) 1935

(2) B. J. RANSIL, *Rev. Modern Phys.* 32 (1960) 239, 245

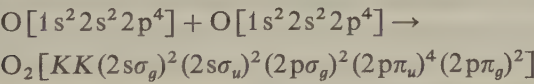
(3) A. A. PADGETT und V. GRIFFING, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1286

(4) C. W. SCHERR, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 569

(5) M. KOTANI, Y. MIZUNO, K. KAYAMA und E. ISHIGURO, *J. Phys. Soc., Japan*, 12 (1957) 707

Tab. 15.2 1-Elektron-Energie der Elektronen in homonuklearen zweiatomigen Molekeln, berechnet nach der auf Molekelorbitale angewandten Methode des selbstkonsistenten Feldes; die Energien sind in RYDBERG-Einheiten angegeben (1 Rydbergeinheit := Ionisationsenergie des H-Atoms = 13,60 eV ≅ 109 678 cm^{−1} ≅ 1312 kJ mol^{−1}). Besetzte Orbitale finden sich links von der Stufenlinie, unbesetzte rechts davon; die eingeschlossenen Werte gelten für halbbesetzte Orbitale.

können jedoch ebenso drei identische, *äquivalente Bindungsorbitale* konzipieren, die in ihrem Charakter eine Mischung aus σ - und π -Bindungen wären.) Ein singulärer und sehr interessanter Fall ist der molekulare Sauerstoff, dessen Bildung aus den Atomen sich folgendermaßen formulieren läßt:



Insgesamt haben wir vier bindende Elektronen; wir können dies als eine Doppelbindung aus einer σ - und einer π -Bindung auffassen. Eine Einfachbindung besteht gewöhnlich aus einer σ -Bindung; eine Doppelbindung wird jedoch nicht aus zwei σ -Bindungen, sondern aus einer σ - und einer π -Bindung gebildet. Im O₂ ist das 2p π_g -Orbital, das insgesamt vier Elektronen aufnehmen kann, nur halb aufgefüllt. Wegen der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der Elektronen wäre der stabilste Zustand der mit der Elektronenkonfiguration (2p_y π_g)¹(2p_z π_g)¹. Der Gesamtspin der O₂-Molekel ist daher S = 1, die Multiplizität 2S + 1 = 3, der Grundzustand ³Σ. Wegen der ungepaarten Elektronenspins ist O₂ paramagnetisch und als stabiles Biradikal anzusehen; es reagiert sehr schnell mit anderen Radikalen.

Bei der MO-Methode wird angenommen, daß alle Elektronen, die sich außerhalb abgeschlossener Elektronenschalen befinden, zur Bindungsenergie der Molekel

beitragen. Die aus einem gemeinsamen Elektronenpaar bestehende Bindung wird also nicht besonders bevorzugt. In welcher Weise das Überwiegen der bindenden gegenüber den antibindenden Elektronen die Festigkeit einer Bindung bestimmt, wird aus den in Tab. 15.3 gezeigten Werten für verschiedene Molekeln verständlich.

Molekel	Dissoziations- energie kJ mol^{-1}	Kernabstand r_{eq}/nm	Grundschnwin- gungsfrequenz 10^{-13} s^{-1}	Grund- zustand
B_2	347	0,1589	3,152	$^3\Sigma$
C_2	531	0,1312	4,921	$^1\Sigma$
N_2	711	0,1098	7,074	$^1\Sigma$
O_2	494	0,1207	4,738	$^3\Sigma$
F_2	289	0,1418	2,67	$^1\Sigma$
Na_2	72	0,3078	0,477	$^1\Sigma$
P_2	485	0,1894	2,340	$^1\Sigma$
S_2	347	0,1889	2,176	$^3\Sigma$
Cl_2	239	0,1988	1,694	$^1\Sigma$

Tab. 15.3 Eigenschaften homonuklearer zweiatomiger Molekeln.

13. Heteronukleare zweiatomige Molekeln

Eine zweiatomige Molekel mit zwei verschiedenen Atomkernen hat im Vergleich zu einer homonuklearen zweiatomigen Molekel eine geringere Symmetrie; sie besitzt z. B. kein Symmetriezentrum zwischen den Kernen mehr, so daß wir die Orbitale nicht mehr in g - und u -Orbitale einteilen können. Andererseits ist die Verbindungslinie der beiden Kerne immer noch eine Symmetrieachse (c_∞ , zylindrische Symmetrie); λ ist also immer noch eine gute Quantenzahl und wir können die Molekelorbitale in σ -, π - und δ -Orbitale einteilen.

Die einfachste heteronukleare zweiatomige Molekel aus zwei verschiedenen Kernen und zwei Elektronen ist das HeH^+ . Für dieses System läßt sich die Schrödingergleichung nicht separieren; eine Näherungsrechnung nach der Variationsmethode lieferte jedoch in guter Übereinstimmung mit dem Experiment eine Dissoziationsenergie von 182,8 kJ/mol und einen Kernabstand von 0,143 nm. Erwartungsgemäß zieht der doppelt geladene Heliumkern Elektronen stärker an als das einfach geladene Proton.

Die einfachste *elektroneutrale*, heteronukleare zweiatomige Molekel ist das LiH . Wir haben nun immerhin vier Elektronen zu berücksichtigen; dennoch hat sich das *MO*-Modell als recht erfolgreich erwiesen, insbesondere bei der Bezeichnung der höher angeregten Elektronenzustände der Molekel für spektroskopische Zwecke. Wir schreiben die Molekelorbitale wieder als eine lineare Kombination der Atomorbitale (*MO-LCAO*). Abb. 15.12 zeigt schematisch die Ergebnisse dieses

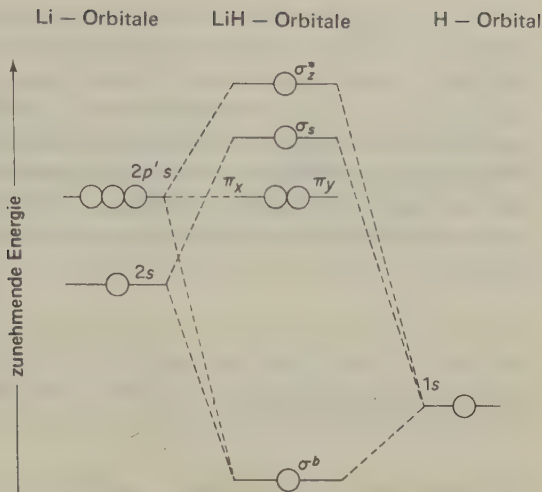


Abb. 15.12 Relative Orbitalenergien im LiH.

Vorgehens. Das mit σ^b bezeichnete niedrigste Molekelorbital wird im wesentlichen durch eine Kombination des $1s$ -Orbitals des H-Atoms und des $2s$ -Orbitals des Lithiumatoms gebildet; das σ^b -Molekelorbital enthält außerdem einen kleinen Anteil des $2p$ -Atomorbitals des Lithiums, das dieselbe Orientierung wie die Bindungsachse besitzt. Für das niedrigste Molekelorbital des LiH können wir daher schreiben:

$$\sigma^b = c_1(1s_a) + c_2(2s_b) + c_3(2p)$$

Die ersten beiden Elektronen des LiH besetzen das im wesentlichen atomare $1s$ -Orbital des Lithiums; die beiden nächsten Elektronen besetzen die σ^b -Orbitale und haben daher die Konfiguration $(\sigma^b)^2$. Da die Elektronenspins jeweils gepaart sind, ist $A = I_1 + I_2 = 0$; der Grundzustand ist daher $^1\Sigma$.

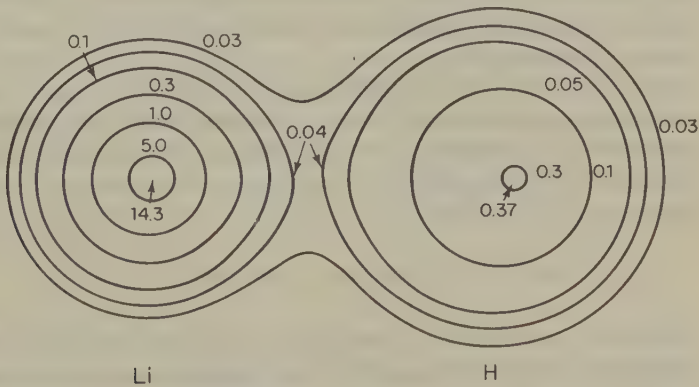


Abb. 15.13 Elektronendichten im LiH. [P. Politzer und R. E. Brown, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 451.]

Abb. 15.13 zeigt die berechnete Elektronenverteilung im LiH. Im Grundzustand ist eine Ladungstrennung zu beobachten; die LiH-Molekel ist also ein permanenter Dipol. Dieser Dipol besitzt, formal gesehen, an der Stelle des Li-Kerns eine Ladung von $+\delta$ und an der Stelle des H-Kerns eine Ladung von $-\delta$. Die Elektronegativität des H-Atoms ist größer als die des Li-Atoms; die beiden bindenden σ^b -Elektronen verteilen sich also nicht gleichmäßig auf die beiden Atomrümpfe, vielmehr deformiert sich die Elektronenwolke etwas zugunsten des Protons. In einem solchen Falle sprechen wir von einer *Bindung mit partiell ionischem Charakter*.

14. Elektronegativität

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts, inspiriert vor allem durch die elektrolytischen Versuche DAVYS, stellte BERZELIUS seine elektrochemische Theorie der Elemente auf. Hiernach sind alle Atome »elektrisch«, also je nach der Art des Elements positiv oder negativ geladen. Es sind dann auch elektrische Kräfte, welche die Atome in den Molekeln zusammenhalten, und da sich gleiche elektrische Ladungen abstoßen, können nach dieser Vorstellung zwei gleiche Atome keine Molekel bilden. Trotz ihrer offensichtlichen Beschränktheiten konnte diese Theorie in vielen Fällen erklären, warum bestimmte Verbindungen zustande kamen, andere jedoch nicht.

Seit jener Zeit ist den Chemikern der Begriff der relativen Elektropositivität oder Elektronegativität hilfreich gewesen, obwohl er sich durchaus nicht einfach definieren läßt. Auch die PAULINGSche Definition der *Elektronegativität* ist etwas vage und läßt sich nur schwierig quantitativ fassen: *Electronegativity is the power of an atom in a molecule to attract electrons to itself*. Diese, relativ zu den anderen Atomen in einer Molekel gesichene, elektronenanziehende Kraft eines Atoms ist als Metapher aufzufassen; da sich diese Qualität nur in Molekeln zeigt, muß es sich um irgendeine *Bindungseigenschaft* und nicht um eine Eigenschaft der isolierten Atome handeln.

Als PAULING dann eine numerische Skala der Elektronegativitäten von Elementen aufstellte, geschah dies auf der Grundlage der Bindungsenergien. Er definierte zunächst eine Energiegröße Δ' als die Differenz zwischen der Bindungsenergie einer Molekel A—B und dem geometrischen Mittel aus den Bindungsenergien der Molekeln A—A und B—B:

$$\Delta' = D(\text{A—B}) - [D(\text{A—A}) \cdot D(\text{B—B})]^{1/2} \quad [15.24]$$

Es konnte nun gezeigt werden, daß der Zahlenwert von Δ' um so größer ist, je mehr sich die Atome A und B in der Molekel in ihrer Fähigkeit unterscheiden, die (Bindungs-)Elektronen auf ihre Seite zu ziehen – also in ihrer »Elektronegativität«. Pauling hat einen empirischen Ausdruck aufgestellt, der die experimen-

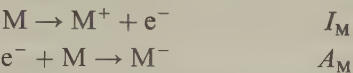
tellen Daten befriedigend wiedergeben konnte:

$$\Delta'(A-B) = 30 (X_A - X_B)^2$$

[15.25]

Hierin ist $X_A - X_B$ die Differenz der beiden Elektronegativitäten, $\Delta'(A-B)$ wird in kcal ausgedrückt. Der Faktor 30 wurde willkürlich eingeführt, um die Skala der Elektronegativitäten in einen bequemen numerischen Bereich zu bringen. Aus der obigen Definitionsgleichung entnehmen wir außerdem, daß die Paulingschen Elektronegativitäten die Dimension $\sqrt{\text{Energie}}$ besitzen; als Einheiten verwendete man meist $\sqrt{\text{kcal}/30}$.

Zu einer anderen und physikalischeren Definition der Elektronegativität kam MULLIKEN. Hiernach ist das arithmetische Mittel aus dem ersten Ionisationspotential I und der Elektroaffinität A ein Maß für die Elektronegativität eines Atoms. Die Elektronegativität eines Atoms M berechnet sich folgendermaßen.



Elektronegativität des Atoms M : $\frac{I_M + A_M}{2}$

Da die Elektronegativität eine Bindungseigenschaft darstellt, müssen sich die Werte für I und A in der Beziehung von MULLIKEN auf *Bindungszustände* des

I	II	III	II	II	II	II	II	II	II	I	II	III	IV	III	II	I
H																
2,20																
Li	Be											B	C	N	O	F
0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,31											1,61	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,01	2,18	2,55	2,96
Rb	Sr	Y	Zr		Mo			Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,82	0,95	1,22	1,33		2,16			2,28	2,20	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05		2,66
Cs	Ba	La	Hf		W			Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
0,79	0,89	1,10			2,36			2,20	2,28	2,54	2,00	2,04	2,33	2,02		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		1,12	1,13	1,14		1,17		1,20		1,22	1,23	1,24	1,25		1,27	
					U	Np	Pu									
					1,38	1,36	1,28									

Tab. 15.4 Mittlere PAULINGSche Elektronegativitäten gebundener Atome [aus thermochemischen Daten; nach A. L. ALLRED, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 (1961) 215].

In der obersten Zeile ist der Oxidationsgrad der jeweiligen Elemente angegeben.

Atome beziehen. Als Beispiel betrachten wir das Kohlenstoffatom, das im Grundzustand auf der *L*-Schale je zwei Elektronen in *s*- und *p*-Zuständen besitzt. Bevor der Kohlenstoff vier kovalente Bindungen ausbilden kann, muß ein Elektron auf ein höheres Orbital gehoben werden ($2s^2 2p^2 \rightarrow 2s 2p^3$); der Valenzzustand des Kohlenstoffs ist also 5S , der Grundzustand 2P . Die nach MULLIKEN definierte Elektronegativität hat die Dimension einer Energie, sie kann also nicht direkt mit der PAULINGschen Elektronegativität verglichen werden. Dennoch sind die nach MULLIKEN berechneten absoluten Werte der Elektronegativität in grober Näherung proportional den nach PAULING berechneten Werten, – wahrscheinlich aus Zufall.

Tab. 15.4 zeigt eine neuere Zusammenstellung von Elektronegativitäten (nach Paulingscher Definition), die aus thermochemischen Daten berechnet wurden. Es ist bemerkenswert, daß diese Werte mit zahlreichen anderen Bindungseigenschaften in einem quantitativen Zusammenhang stehen, so z. B. mit den Kernquadrupol-Kopplungskonstanten, der diamagnetischen Abschirmung der Protonen (*NMR*-Spektroskopie) und mit den charge-transfer-Spektren von Molekeln mit Metall-Liganden.

15. Dipolmomente

Zwischen zwei Atomen verschiedener Elektronegativität bildet sich eine polare Bindung in der Weise aus, daß die Elektronenverteilung zugunsten des elektronegativeren Atoms verschoben ist. Wenn wir also einen Schnitt in den halben Abstand zwischen den beiden Atomen legen, hat das elektronegativeres Atom eine negative, das elektropositiveres Atom eine positive Überschußladung vom gleichen Betrag. Die Molekel stellt also einen elektrischen Dipol dar, der definitionsgemäß aus zwei gleich großen Ladungen unterschiedlichen Vorzeichens mit dem Abstand *r* besteht. Ein solcher Dipol (Abb. 15.14a) ist durch sein *Dipolmoment* *p* charakterisiert; dies stellt einen Vektor $Q \cdot r$ in Richtung der Verbindungslinie zwischen negativer und positiver Ladung dar. Ein Dipol aus den Elementarladungen $+e$ und $-e$ (je $1,60219 \cdot 10^{-19}$ C), die sich in einem Abstand von 0,1 nm befinden, würde ein Dipolmoment von $1,602 \cdot 10^{-29}$ C m besitzen*.

Als Länge *r* eines molekularen Dipols, der mit einer chemischen Bindung verknüpft ist, wählt man einfachheitshalber den Kernabstand, auch wenn die Ladungsschwerpunkte nicht mit den Massenschwerpunkten zusammenfallen. Wenn eine polyatomige Molekel mehrere Dipole enthält, die zu verschiedenen Bindungen gehören, ergibt sich das gesamte Dipolmoment der Molekel durch Vektoraddition der einzelnen Bindungsmomente. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 15.14b.

Die experimentelle Bestimmung der Dipolmomente von Molekeln hat viele wichtige Erkenntnisse über die Natur der heteronuklearen Bindungen gebracht. Wir

* Die Einheit des Dipolmoments war früher 10^{-18} esE cm := 1 Debye; 1 C m \cong $2,998 \cdot 10^{29}$ D.

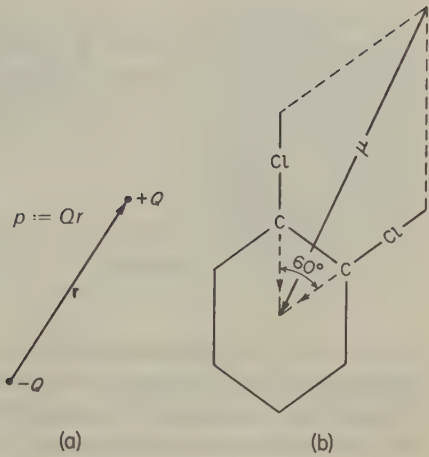


Abb. 15.14 (a) Definition des Dipolmoments; (b) Berechnung des molekularen Dipolmoments von o-Dichlorbenzol durch Vektoraddition der Bindungsdipolmomente.

wollen uns daher zunächst der experimentellen Methodik zuwenden und erst später zur theoretischen Diskussion komplizierterer Molekeln zurückkehren.

16. Dielektrische Polarisierung

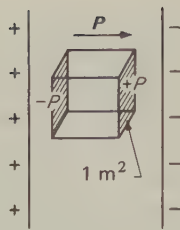
Um die Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten diskutieren zu können, rufen wir uns zunächst einige Aspekte der Theorie der Dielektrika ins Gedächtnis zurück. Im Innern eines Kondensators mit planparallelen Platten steht das elektrische Feld senkrecht zur Plattenebene; im Vakuum und bei einer spezifischen Flächenladung von $+\sigma$ an der einen und $-\sigma$ an der anderen Plattenoberfläche hat die elektrische Feldstärke den Betrag $E_0 = \epsilon_0^{-1} \sigma$. Für die Kapazität des Kondensators gilt:

$$C_0 = \frac{Q}{\Delta\Phi} = \frac{\sigma \mathcal{A}}{\epsilon_0^{-1} \sigma d} = \frac{\epsilon_0 \mathcal{A}}{d} \tag{15.26}$$

Hierin sind Q die Ladung des Kondensators, $\Delta\Phi$ die Potentialdifferenz zwischen den Platten, \mathcal{A} die Fläche und d der Abstand der Platten. Wir füllen nun den Raum zwischen den Platten mit irgendeinem *Dielektrikum* aus, also mit einem Stoff, der die Elektrizität nicht leitet. Bei metallischen Leitern genügt ein minimales Potentialgefälle, um die Elektronen in Richtung dieses Gefälles in Bewegung zu setzen. Im Gegensatz hierzu bewirkt eine angelegte Spannung bei *Dielektrika* nur eine gewisse Verschiebung der Elektronen. Die Wirkung des elektrischen Feldes auf ein Dielektrikum besteht also in einer gewissen Trennung der positiven und negativen Ladungen; diesen Vorgang nennt man die *Polarisation des Dielektrikums* (Abb. 15.15a).



(a)



(b)

Abb. 15.15

(a) Polarisation eines Dielektrikums;
(b) Definition des Polarisationsvektors \mathbf{P} .

Nun besteht der Gesamteffekt des elektrischen Feldes meist nicht nur in einer Verschiebung der Ladungen (*Verschiebungspolarisation*), sondern außerdem noch in einer Ausrichtung der Molekeln (*Orientierungspolarisation*). Ein elektrisches Feld induziert in einem System stets Dipole, auch wenn dieses zuvor dipolfrei war. Wenn nun das Dielektrikum von vorneherein Molekeln mit permanenten Dipolen enthält, orientieren sich diese Dipole teilweise in Feldrichtung. Das System wird also elektrisch anisotrop. Diesem Orientierungsvorgang entgegengesetzt gerichtet ist die thermische Bewegung der Molekeln. Unser Hauptinteresse gilt den permanenten Dipolen; um diese verstehen zu können, müssen wir uns jedoch zuvor mit den induzierten Dipolen, mit dem Induktionseffekt befassen.

Bringt man ein Dielektrikum zwischen die Platten eines Kondensators, dann erhöht sich die Kapazität um einen Faktor ϵ , die *Dielektrizitätskonstante*. Wenn also C_0 die Kapazität im Vakuum ist, gilt für die Kapazität in Gegenwart eines Dielektrikums $C = \epsilon C_0$. Da sich an den Ladungen auf den Kondensatorplatten nichts ändert, sinkt die Feldstärke zwischen den Kondensatorplatten um den Faktor ϵ ; es ist also $E = E_0/\epsilon$.

Aus unserer Vorstellung von einem polarisierten Dielektrikum wird die Verringerung der Feldstärke verständlich: Die induzierten Dipole sind alle in Feldrichtung orientiert und führen so zu einem gesamten Dipolmoment, durch das die Feldstärke verringert wird. Um dies quantitativ zu fassen, bringen wir einen Würfel mit der Kantenlänge von 1 m aus dem Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten (Abb. 15.15b) und definieren eine vektorielle Größe \mathbf{P} , die wir die dielektrische Polarisation nennen.

Für \mathbf{P} lassen sich zwei äquivalente Definitionen angeben: Geht man von der Vorstellung der Ladungsverschiebung aus, so läßt sich \mathbf{P} dadurch definieren, daß $P df$ die Elektrizitätsmenge bedeutet, die durch ein Flächenelement df in Richtung der Normalen zur Plattenfläche des Kondensators beim Einschalten des Kondensatorfeldes hindurchtritt. Aus dieser Definition folgt, daß ein polarisiertes Dielektrikum an seiner Oberfläche die Flächenladung P trägt. Die andere Vorstellung, daß nämlich im polarisierten Dielektrikum jedes Atom infolge der Ladungsverschiebung zum Träger eines elektrischen Dipols wird, führt zu der zweiten Definition von \mathbf{P} : Man faßt alle in einer Volumeneinheit enthaltenen atomaren Dipole zu einem einzigen Dipol zusammen und definiert \mathbf{P} als dessen elektrisches Dipolmoment. Im SI hat die Flächenladung die Einheit 1 C m^{-2} , welche in der Tat die Einheit 1 C m m^{-3} des elektrischen Dipolmoments je Volumeneinheit ist. Auf einen exakten Beweis der Äquivalenzaussage sei hier verzichtet.

Die dielektrische Polarisierung hat denselben Einfluß auf das elektrische Feld, als wenn auf den Würzelflächen, die den Kondensatorplatten zugewandt sind, jeweils eine Ladung von $+P$ oder $-P$ säße. Das Feld im Dielektrikum wird nun durch die Ladungsdichte auf den Platten bestimmt, so daß wir schreiben können:

$$\varepsilon_0 E = \sigma - P \quad [15.27]$$

Wir führen nun eine neue vektorielle Größe ein, die nur von der Ladung σ abhängt. Dies ist die elektrische Verschiebung \mathbf{D} (»displacement« nach MAXWELL); sie ist folgendermaßen definiert: $\mathbf{D} := \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$, woraus direkt $D = \sigma$ folgt. Damit und mit [15.27] erhalten wir:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad [15.28]$$

Hieraus folgt weiter

$$\varepsilon - 1 = \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad [15.29]$$

Bringt man zwischen die Platten eines geladenen Kondensators eine Platte aus dielektrischem Material, die den Raum nicht vollständig ausfüllt, so bleibt, da weder Ladung noch Ladungsdichte sich ändern, die Feldstärke \mathbf{E}_0 im leeren Teil unverändert. Die Feldstärke \mathbf{E} im Dielektrikum nimmt aber auf $\frac{\mathbf{E}_0}{\varepsilon}$ ab. Die dielektrische Verschiebung beträgt im leeren Teil $\mathbf{D}_0 = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0$, im Dielektrikum $\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\mathbf{E}_0}{\varepsilon} = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0$. Sie hat also innerhalb des ganzen Kondensators den gleichen Wert. Sie geht unverändert durch die Grenzfläche des Dielektrikums. Dies ist der Grund für die Einführung des Verschiebungsvektors. Allgemein gilt der Satz, daß die Normalkomponente des Verschiebungsvektors \mathbf{D} stetig durch die Grenzfläche zweier dielektrischen Medien hindurchtritt.

Während \mathbf{D} und \mathbf{E} im Gaußschen Maßsystem (20-1) für das Vakuum identisch werden und sich in polarisierten Medien nur um Zahlenfaktoren unterscheiden, besitzen sie im SI verschiedene Dimensionen: \mathbf{E} wird als eine Kraftgröße in Vm^{-1} , \mathbf{D} als eine Ladungsgröße in Asm^{-2} gemessen. So wird an Metalloberflächen die Normalkomponente von \mathbf{D} im Außenraum und damit der Betrag D dimensionell und numerisch gleich der Dichte der wahren Oberflächenladung. Gerade mit der Tatsache, daß man ein elektrisches Feld durch zwei gänzlich verschiedene Verfahren ausmessen kann, nämlich erstens mittels der Kraftwirkung auf eine Probeladung und zweitens aus der Influenzladung auf zwei sich zunächst berührende Metallplatten, wird von den Anhängern des SI die Einführung zweier dimensionell verschiedener Feldgrößen \mathbf{E} und \mathbf{D} begründet. Ihre Proportionalität im leeren Raum ermöglicht dann die Bestimmung der Influenzkonstante ε_0 als einer neuen Naturkonstante. Für das Gaußsche Maßsystem sind \mathbf{E} und \mathbf{D} im Vakuum identisch, und die Bestimmung einer neuen Naturkonstante wird durch Festlegung entsprechender Einheiten überflüssig.

17. Die induzierte Polarisation (Verschiebungspolarisation)

Die gesamte Polarisation eines Dielektrikums ist, wie schon erwähnt, die Summe zweier Terme: $\mathbf{P} = \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_0$. Unter \mathbf{P}_i verstehen wir die *induzierte* oder *Verschiebungspolarisation*; sie ist auf die teilweise Trennung der negativen von den positiven Ladungen durch den Einfluß des elektrischen Feldes zurückzuführen. Unter der *Orientierungspolarisation* \mathbf{P}_0 verstehen wir die unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zustande kommende Vorzugsorientierung der permanenten Dipole des Systems in Richtung des elektrischen Feldes.

Zur Berechnung von \mathbf{P}_i müssen wir die Größe des Dipolmomentes \mathbf{p}_i berücksichtigen, das vom Feld in einer Molekel induziert wird. Wir dürfen annehmen, daß dieses induzierte Moment proportional der Feldstärke F ist und daß es dieselbe Richtung wie das Feld besitzt; es ist also

$$\mathbf{p}_i = \alpha \cdot \mathbf{F} \quad [15.30]$$

Der Proportionalitätsfaktor α stellt das von einem elektrischen Feld der Feldstärke 1 induzierte Moment dar; wir nennen ihn die *molekulare Polarisierbarkeit**.

Der Quotient α/ϵ_0 besitzt die Dimension eines Volumens; es ist ja $\frac{Qr}{Q/\epsilon_0 r^2} = \epsilon_0 r^3$.

Die Polarisierbarkeit eines Wasserstoffatoms berechnet sich zu $4,5 a_0^3 \epsilon_0$; dies ist nahezu das Volumen einer Kugel mit dem Halbmesser der BOHRschen Bahn: $\frac{4}{3} \pi a_0^3 \epsilon_0 = 4,19 a_0^3 \epsilon_0$. Die Polarisierbarkeit ist ein gutes Maß für das Volumen eines Atoms oder Ions.

In einem Gas von niederem Druck sind die Molekeln so weit voneinander entfernt, daß sie keine merklichen elektrischen Kräfte aufeinander ausüben. Hier ist also das Feld, das eine Molekel polarisiert (F in [15.30]) einfach gleich dem äußeren Feld E :

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} \quad (\text{Gas bei niederem Druck}) \quad [15.31]$$

Wenn M die Molmasse, L die Avogadrosche Konstante und ϱ die Dichte des Gases sind, befinden sich in der Volumeneinheit $L\varrho/M$ Molekeln. Für die induzierte Polarisation gilt dann:

$$\mathbf{P}_i = (L\varrho/M) \mathbf{p}_i = (L\varrho/M) \alpha \cdot \mathbf{E}$$

Aus [15.29] erhalten wir für die Dielektrizitätskonstante des Gases unter niederem Druck:

$$\epsilon = 1 + \frac{L\varrho\alpha}{\epsilon_0 M} \quad [15.32]$$

* Für den Fall, daß die Richtung des induzierten Momentes nicht mit der des Feldes übereinstimmt, müssen wir schreiben $\mathbf{p}_i = \alpha' \cdot \mathbf{F}$; hierin ist α' ein *Tensor*.

Hiermit können wir die induzierte Polarisierung für ein Gas unter niederem Druck berechnen.

Bei jedem anderen Dielektrikum müssen wir den Einfluß der umgebenden Molekeln berücksichtigen, um das auf eine bestimmte Molekel wirkende, polarisierende Feld bestimmen zu können. Dieses schwierige Problem konnte bis jetzt noch nicht völlig gelöst werden, indessen konnten für verschiedene Sonderfälle Näherungsformeln entwickelt werden. Bei Gasen unter höherem Druck sowie bei unpolaren Flüssigkeiten und verdünnten Lösungen polarer Stoffe in unpolaren Lösemitteln wird für die effektive Feldstärke F gewöhnlich die folgende Formel verwendet:

$$F = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad [15.33]$$

Hieraus folgt für das induzierte Dipolmoment:

$$p_i = \alpha \left(E + \frac{P}{3\epsilon_0} \right)$$

Anstelle von [15.32] erhalten wir dann:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{L\alpha}{3\epsilon_0} = P_M \quad [15.34]$$

Die Größe P_M wird die *Molpolarisation* oder die *molare Polarisierbarkeit* genannt. In dieser Form berücksichtigt sie allerdings nur den Beitrag der induzierten Dipole; um die gesamte Molpolarisation zu erhalten, muß noch der Beitrag der permanenten Dipole durch einen additiven Term berücksichtigt werden. [15.34] wurde zuerst von O. F. MOSSOTTI* gefunden.

18. Die Bestimmung von Dipolmomenten

Wenn man eine Molekel in ein elektrisches Feld bringt, wird stets ein Dipolmoment in Richtung des Feldes induziert. Die Größe des induzierten Dipolmoments ist temperaturunabhängig; wenn sich nämlich die Orientierung der Molekel durch thermische Zusammenstöße verändert, nimmt im selben Augenblick der induzierte Dipol die Richtung des neuen Feldes an. Im Gegensatz hierzu ist der Anteil der permanenten Dipole an der gesamten Polarisierung temperaturabhängig. Er nimmt mit steigender Temperatur ab, da die thermischen Zusammenstöße der Molekeln die Orientierung der permanenten Dipole in Feldrichtung behindert.

Wir müssen nun die mittlere Komponente eines permanenten Dipols in Feldrichtung als Funktion der Temperatur berechnen. Im feldfreien Raum sind sämt-

* O. F. MOSSOTTI, Mem. Mat. Fis. Soc. Ital. Sci. **24/2** (1846) 49 ... 74.

liche möglichen Orientierungen eines Dipols gleich wahrscheinlich. Dies läßt sich so ausdrücken, daß die Zahl der Dipole in einem System, die nach einem Raumwinkel $d\omega$ ausgerichtet sind, einfach gleich $A d\omega$ ist; hierin ist A eine Konstante, die von der Zahl der Molekeln im System abhängt.

Wenn eine Molekel mit dem Dipolmoment p (im folgenden Betrag $|p| := p$ bezeichnet) in einem Winkel θ zur Feldrichtung orientiert ist, gilt für ihre potentielle Energie $U = -pF \cos \theta$. Für die Zahl N der Molekeln, deren Dipolmoment in den Raumwinkel $d\omega$ zeigt, gilt nach der BOLTZMANNschen Verteilungsfunktion:

$$N = A \exp(-U/kT) d\omega = A \exp(pF \cos \theta / kT) d\omega$$

In Analogie zu [4.33] können wir für den Durchschnittswert des Dipolmoments in Feldrichtung schreiben:

$$\bar{p} = \frac{\int_0^{4\pi} A \exp(pF \cos \theta / kT) p \cos \theta d\omega}{\int_0^{4\pi} A \exp(pF \cos \theta / kT) d\omega}$$

Um bei der Auflösung dieser Gleichung einfacher rechnen zu können, setzen wir $pF/kT = x$ und $\cos \theta = y$; dann ist $d\omega = 2\pi \sin \theta d\theta = 2\pi dy$. Hiermit erhalten wir

$$\frac{\bar{p}}{p} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{xy} y dy}{\int_{-1}^{+1} e^{xy} dy}$$

Mit

$$\int_{-1}^{+1} e^{xy} dy = \frac{e^x - e^{-x}}{x}$$

und

$$\int_{-1}^{+1} e^{xy} y dy = \frac{e^x + e^{-x}}{x} + \frac{e^x - e^{-x}}{x^2}$$

erhalten wir

$$\frac{\bar{p}}{p} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = \coth x - \frac{1}{x} \equiv \mathcal{L}(x)$$

Die Funktion $\mathcal{L}(x)$ nennen wir die LANGEVIN-Funktion, da P. Langevin (1905) eine analoge Funktion für die Berechnung des mittleren magnetischen Moments von Gasmolekeln mit einem permanenten magnetischen Moment ableitete.

Wenn wir \bar{p}/p gegen pF/kT abtragen, dann erhalten wir den in Abb. 15.16 a gezeigten Kurvenverlauf.

In den meisten Fällen ist $x = pF/kT$ nur ein kleiner Bruchteil von eins. Dies vereinfacht die mathematische Behandlung der Langevinfunktion. Zunächst führen wir für den Integranden e^{xy} eine Reihenentwicklung durch:

$$e^{xy} = 1 + xy + \frac{x^2 y^2}{2!} + \frac{x^3 y^3}{3!} + \dots$$

Wenn die obige Voraussetzung erfüllt ist, brauchen wir nur die beiden ersten Glieder zu berücksichtigen. Die Integration liefert dann:

$$\int_{-1}^{+1} e^{xy} y dy = \left(\frac{1}{2} x^2 \right)_{-1}^{+1} + \left(\frac{x}{3} \right)_{-1}^{+1} = \frac{2}{3} x$$

und

$$\int_{-1}^{+1} e^{xy} dy = (y)_{-1}^{+1} + \left(\frac{x}{2} y^2 \right)_{-1}^{+1} = 2$$

Die Langevin-Funktion vereinfacht sich nun zu

$$\frac{\bar{p}}{p} \equiv \mathcal{L}(x) = \frac{x}{3}$$

Es ist also

$$\bar{p} = \frac{p^2 F}{3kT} \quad \text{und} \quad \frac{\bar{p}}{F} = \frac{p^2}{3kT} \quad [15.35]$$

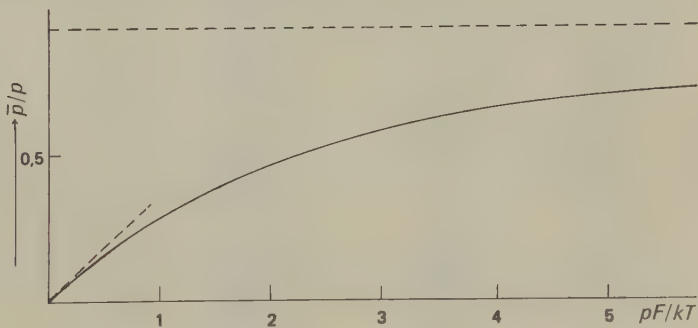


Abb. 15.16 a Bei kleinen Feldstärken oder höheren Temperaturen ist der Zahlenwert des Quotienten pF/kT klein; in diesem Falle ist, wie unsere Abbildung zeigt, das Verhältnis \bar{p}/p proportional dem Quotienten pF/kT .

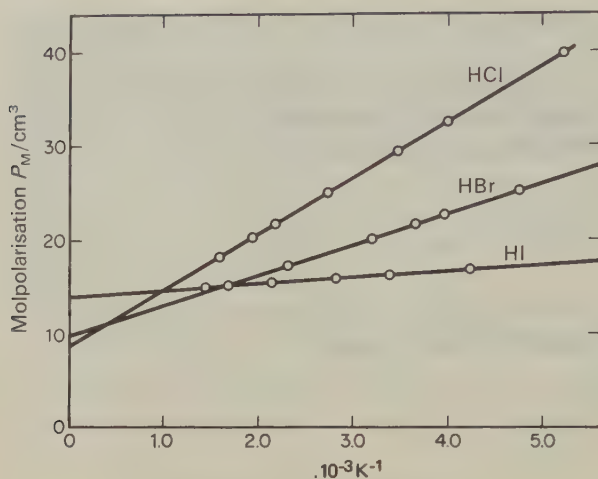


Abb. 15.16b Anwendung der Debyeschen Gleichung [15.36] auf die molare Polarisierbarkeit von Halogenwasserstoffen.

Den Quotienten \bar{p}/F nennen wir den Orientierungsanteil der molekularen Polarisierbarkeit. Für die gesamte molare Polarisierbarkeit (Orientierungs- und Verschiebungsanteil) können wir nun anstelle von [15.34] schreiben:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho} = P_M = \frac{L}{3\varepsilon_0} \cdot \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right) \quad [15.36]$$

Diese Gleichung wurde zuerst von P. DEBYE abgeleitet.

Wenn wir nun die Molpolarisation P_M gegen $1/T$ abtragen (Abb. 15.16b), kön-

Verbindung	$p/10^{-30} \text{ C m}$	Verbindung	$p/10^{-30} \text{ C m}$
HCN	9,77	CH ₃ F	6,04
HCl	3,44	CH ₃ Cl	6,24
HBr	2,60	CH ₃ Br	6,0
HI	1,27	CH ₃ I	5,47
H ₂ O	6,17	C ₂ H ₅ Cl	6,84
H ₂ S	3,17	<i>n</i> -C ₃ H ₇ Cl	7,00
NH ₃	4,97	<i>i</i> -C ₃ H ₇ Cl	7,17
SO ₂	5,37	CHF ₃	5,37
CO ₂	0,0	CH ₂ Cl ₂	5,27
CO	0,4	CH \equiv CCl	1,47
NO	0,53	CH ₃ COCH ₃	9,51
KF	28,66	CH ₃ OH	5,64
KCl	34,25	C ₂ H ₅ OH	5,64
KBr	35,45	C ₆ H ₅ OH	5,67
LiH	19,62	C ₆ H ₅ NO ₂	13,61
B ₂ H ₆	0,0	CH ₃ NO ₂	11,67
H ₂ O ₂	7,34	C ₆ H ₅ CH ₃	1,23

Tab. 15.5 Dipolmomente.

nen wir die Polarisierbarkeit α aus dem Ordinatenabschnitt und das Dipolmoment p aus der Steigung der so erhaltenen Geraden bestimmen. Experimentell geht man so vor, daß man das zu untersuchende System zwischen die Platten eines Kondensators mit bekannter Vakuumkapazität bringt und erneut die Kapazität mißt. Aus den so erhaltenen Dielektrizitätskonstanten lassen sich mit Hilfe der DEBYESchen Gleichung die Dipolmomente berechnen (Tab. 15.5).

Genaue Werte für Dipolmomente lassen sich auch durch die Analyse des Effektes elektrischer Felder auf Molekelspektren (STARK-Effekt) und aus der Anwendung der Methode der elektrischen Resonanz auf Molekularstrahlen erhalten.

19. Dipolmomente und Molekelstruktur

Aus den Dipolmomenten können wir zwei verschiedene Informationen über die Molekelstruktur erhalten:

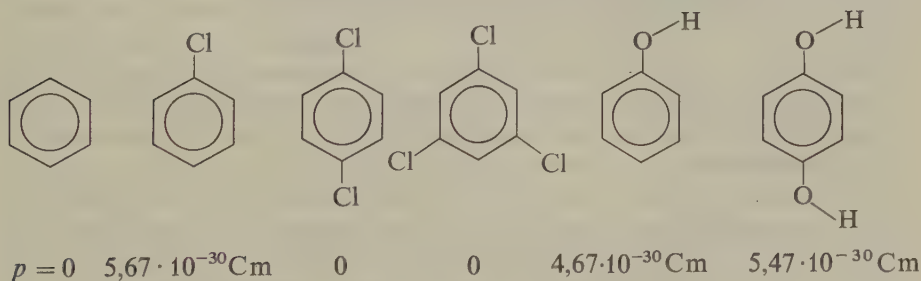
1. Polarität chemischer Bindungen (permanente Polarisation);
2. Molekelgeometrie, insbesondere Bindungswinkel.

An dieser Stelle wollen wir nur einige typische Beispiele diskutieren.

Kohlendioxid hat trotz der sehr verschiedenen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff kein Dipolmoment. Hieraus können wir schließen, daß die Molekel linear gebaut ist; nur in diesem Falle heben sich die Dipolmomente der beiden CO-Bindungen durch Vektoraddition heraus.

Die Wassermolekel hat ein Dipolmoment von $6,17 \cdot 10^{-30}$ C m, muß also gewinkelt sein. Für jede OH-Bindung läßt sich ein Dipolmoment von $5,34 \cdot 10^{-30}$ C m abschätzen; wenn man mit diesem Wert und dem Gesamtmoment ein Vektordiagramm zeichnet, ergibt sich ein Bindungswinkel von 105° .

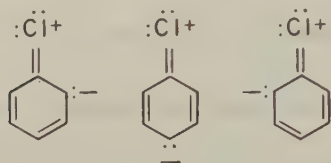
Benzol und einige seiner Derivate zeigen die folgenden Dipolmomente:



Das Fehlen eines Dipolmoments beim Benzol selbst sowie beim p-Dichlor- und beim sym-Trichlorbenzol zeigt an, daß der Benzolring eben ist und daß die C—Cl-Bindungsmomente in der Ringebene liegen; auf diese Weise heben sie sich gegen-

seitig auf. Das Dipolmoment des Hydrochinons zeigt, daß die Molekel kein Symmetriezentrum besitzt.

Das Dipolmoment des Chlorethans ($6,84 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$) ist größer als das des Chlorbenzols ($5,67 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$). Eigentlich wäre zu erwarten gewesen, daß das stark elektronegative Chloratom Elektronen aus den π -Orbitalen des Benzols abzieht, so daß das aromatisch gebundene Chlor eine höhere effektive negative Ladung als das aliphatisch gebundene Chlor besäße. Offenbar ist aber ein noch stärkerer, entgegengesetzt gerichteter Mechanismus wirksam, durch den die effektive negative Ladung am aromatisch gebundenen Chlor verringert wird. Am einfachsten ließe sich dieses Phänomen durch die Annahme der folgenden, relativ stabilen Resonanzstrukturen erklären:



Der Kernabstand in der HCl-Molekel beträgt 0,126 nm. Hätte diese Molekel die Struktur $\text{H}^+ \text{Cl}^-$, dann hätten wir ein Dipolmoment von $p = 1,26 \cdot 10^{-10} \cdot 16,02 \cdot 10^{-20} \text{ C m} = 20,19 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Tatsächlich haben wir aber nur ein Dipolmoment von $3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$; dies entspräche also einer Ladungstrennung von etwa $e/6$.

Wie kann eine solche Ladungstrennung zustande kommen? Eine sehr vereinfachte und formale Deutung wäre die, daß durch den Unterschied in den Elektronegativitäten des H- und des Cl-Atoms das negative Ladungszentrum des *Elektronenpaares* der H – Cl-Bindung zum Chlor hin verschoben wird (Abb. 15.17 a). In unserer Abbildung ist die Bindung als ein Elektronenpaar aus dem 1s-Elektron des H mit einem der 3p-Elektronen des Cl gezeigt. Bei einem solchen Modell verteilen sich die übrigbleibenden nichtbindenden Elektronen des Chlors symmetrisch um den Cl-Kern und tragen somit nicht zum Dipolmoment bei.



Abb. 15.17 2 Modelle für die Ursache des Dipolmoments im HCl.

Wir wissen jedoch, daß wir eine stärkere Überlappung der bindenden Orbitale und damit eine stärkere Bindung erhalten können, wenn wir zunächst sp -Hybridorbitale aus den 3s- und den 3p_x-Orbitalen des Chlors bilden. Eines der Hybridorbitale überlappt dann mit dem 1s-Orbital des Wasserstoffs unter Bildung des

bindenden Orbitals, in dem sich das Elektronenpaar aufhält. Abb. 15.17b zeigt dieses Modell. Es zeigt sich nun, daß das Elektronenpaar im nichtbindenden sp-Hybridorbital nicht mehr symmetrisch um den Cl-Kern verteilt ist; es muß also einen beträchtlichen Beitrag zum Dipolmoment der HCl-Molekel liefern. Höchstwahrscheinlich tragen solche atomaren Dipole in vielen Fällen zum Gesamtdipolmoment bei. Wir sollten also nicht versuchen, gemessene Dipolmomente ausschließlich durch eine Verschiebung der bindenden Elektronen zu erklären.

Mit Hilfe gemessener Dipolmomente läßt sich ausgezeichnet überprüfen, ob die quantenmechanisch für eine bestimmte Molekel berechnete Elektronenverteilung auch wirklich korrekt ist. Wir verwenden die allgemeine Gleichung [14.2] zur Berechnung des Dipolmomentes aus den bestangenäherten Wellenfunktionen. Den Operator für das Dipolmoment schreiben wir folgendermaßen:

$$\hat{p} = \sum_{i=1}^n e_i(x_i \mathbf{i} + y_i \mathbf{j} + z_i \mathbf{k})$$

Hierin ist e_i die Ladung der Teilchen; \mathbf{i} , \mathbf{j} und \mathbf{k} sind Einheitsvektoren. Summiert wird über alle Kerne und Elektronen in der Molekel.

20. Polyatomige Molekeln

Mit zunehmender Zahl von Kernen und Elektronen in einer Molekel übersteigen die Rechenschwierigkeiten bei der quantenmechanischen Berechnung der Eigenschaften von Molekeln bald das Vermögen auch der größten und schnellsten Computer. Immerhin ist auch bei einer polyatomigen Molekel noch das Denkmodell nichtlokalisierter Molekelorbitale möglich; wir bringen hierzu die Kerne in festgelegte Positionen und fügen zu diesem Muster positiver Ladungen allmählich die zugehörigen Elektronen. Ebenso ist es möglich, die Molekelorbitale näherungsweise mit der LCAO-Methode zu beschreiben; allerdings nimmt mit wachsender Größe der Molekeln die Zahl der einzusetzenden Atomorbitale (*basis set*) sehr rasch zu. Die in einer solchen MO-LCAO-Berechnung zu bestimmende Zahl von Integralen steigt mit der vierten Potenz der Zahl der Funktionen im *basis set*. Für eine so einfache Molekel wie C_2H_6 müssen wir etwa 10^6 Integrale lösen. Wenn die Molekel aus mehr als zwei Atomen besteht, haben wir es mit *Multizentrenintegralen* zu tun, deren Lösung auch für die besten Computerprogramme außerordentliche Schwierigkeiten bereitet. Bei hochsymmetrischen Molekeln wie CH_4 oder NH_3 kann das Rechenproblem allerdings durch die weitreichenden Theoreme der Gruppentheorie vereinfacht werden. Dennoch enthalten solche Rechnungen schwerwiegende Approximationen, und solange man sich mit diesen behelfen muß, baut man sie vernünftigerweise auf die schon vorhandenen chemischen Kenntnisse auf. Über Molekeln können wir also immer noch am besten nachdenken, wenn wir sie als Systeme aus Atomen und chemischen Bindungen ansehen. Den Vorzug dieser Betrachtungsweise können wir ausnutzen durch die Einfüh-

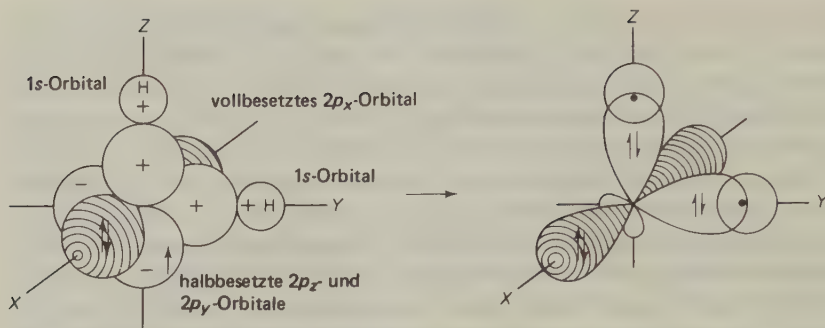


Abb. 15.18 Bildung eines Molekelorbitals für H_2O durch Überlappung der $2p$ -Orbitale des Sauerstoffatoms und des $1s$ -Orbitals der beiden Wasserstoffatome.

rung von *Bindungsorbitalen* oder *lokalisierten Molekelorbitalen*. Wenn wir als Beispiel die Wassermolekel betrachten, so werden deren Bindungen aus den $1s$ -Orbitalen der beiden Wasserstoffatome und den $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen des Sauerstoffs gebildet. Eine stabile Molekel erhalten wir, wenn diese Atomorbitale maximal überlappen. Anstatt nun die Molekelorbitale durch eine lineare Kombination aller vier Atomorbitale aufzubauen, können wir sie paarweise so zusammensetzen, daß zwei lokalisierte Molekelorbitale entsprechend den beiden OH-Bindungen entstehen.

$$\psi_{\text{I}} = 1s(\text{H}_a) + 2p_x(\text{O})$$

$$\psi_{\text{II}} = 1s(\text{H}_b) + 2p_y(\text{O})$$

Abb. 15.18 zeigt schematisch die Bildung dieser Bindungsorbitale. Jedes der Orbitale wird mit einem Elektronenpaar von antiparallelem Spin besetzt.

Dieses Modell der Wassermolekel fordert einen Bindungswinkel von 90° ; tatsächlich beobachtet wird ein solcher von 105° .

Diese Abweichung kann teilweise der polaren Natur der Bindung zugeschrieben werden; die Elektronen werden etwas zum Sauerstoffrumpf hinübergezogen, und die positive Überschußladung an den Wasserstoffatomen verursacht deren gegenseitige Abstoßung. (Zu berücksichtigen ist außerdem, daß die $2s$ -Elektronen des Sauerstoffs ebenfalls an der Bindung teilnehmen, indem sie ähnlich wie die $2s$ -Elektronen des Kohlenstoffatoms Hybridorbitale bilden.) Die Bindungen in der H_2S -Molekel sind weniger polar, der Bindungswinkel beträgt 92° .

Wir haben gesehen, wie man eine gerichtete Bindung durch die Form der Atomorbitale erklären kann. Wohl das wichtigste Beispiel für gerichtete Bindungen ist die tetraedrische Orientierung der Valenzen des Kohlenstoffs in aliphatischen Verbindungen. Diese Bindungswinkel werden durch die Bildung von *Hybridorbitalen* erklärt. Der Grundzustand des Kohlenstoffatoms ist $1s^2 2s^2 2p^2$. Da wir zwei ungepaarte Elektronen haben ($2p_x$ und $2p_y$), sollte der Kohlenstoff eigentlich zweiwertig sein. Zur Erklärung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs müssen

Tetraedrische Hybridisierung

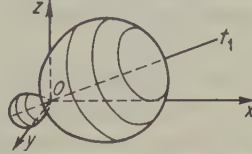
Vom Koordinatenursprung gehen vier Hybridorbitale t_1, t_2, t_3 und t_4 aus, die in die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders zeigen. Die Achse des ersten Hybridorbitals ist zugleich die dreizählige Symmetrieachse des Koordinatensystems (x, y, z).

$$t_1 = (1/2) (s + p_x + p_y + p_z)$$

$$t_2 = (1/2) (s + p_x - p_y - p_z)$$

$$t_3 = (1/2) (s - p_x + p_y - p_z)$$

$$t_4 = (1/2) (s - p_x - p_y + p_z)$$



Darstellung der tetraedrischen Hybridisierung in Polarkoordinaten

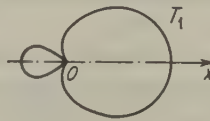
Trigonale Hybridisierung

Die drei Hybridorbitale T_1, T_2 und T_3 liegen in der xy -Ebene. Die x -Achse ist zugleich die Längsachse von T_1 ; die beiden anderen stehen in einem Winkel von 120° zueinander und in einem Winkel von 60° zur x -Achse.

$$T_1 = (1/\sqrt{2/\sqrt{3}})s + (1/\sqrt{2/\sqrt{3}})p_x$$

$$T_2 = (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x + (1/\sqrt{2})p_y$$

$$T_3 = (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x - (1/\sqrt{2})p_y$$



Darstellung der trigonalen Hybridisierung in Polarkoordinaten

Digonale Hybridisierung

Die beiden Hybridorbitale D_1 und D_2 zeigen in entgegengesetzte Richtungen; die z -Achse ist die gemeinsame Symmetrieachse dieser Orbitale.

$$D_1 = (1/\sqrt{2}) (s + p_z)$$

$$D_2 = (1/\sqrt{2}) (s - p_z)$$



Darstellung der digonalen Hybridisierung in Polarkoordinaten

Tab. 15.6 Hybridisierung von s - und p -Orbitalen (nach R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, C. MOSER, *Quantum Chemistry*. Interscience, New York 1959).

wir vier ungepaarte Elektronen mit ungekoppelten Spins annehmen. Dies können wir am einfachsten durch die Anhebung eines der beiden $2s$ -Elektronen auf das $2p$ -Niveau erreichen; wir haben dann insgesamt vier $2p$ -Elektronen mit ungekoppelten Spins. Der aliphatisch gebundene Kohlenstoff hätte dann auf der L -Schale die Elektronenkonfiguration $2s2p^3$ (im einzelnen: $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$). Für die Hybridisierung der bindenden Elektronen brauchen wir eine Energie von etwa 272 kJ/mol ; die Bindungsenergie der zusätzlich gewonnenen zwei Bindungen

übersteigt jedoch den aufzuwendenden Energiebetrag beträchtlich; Kohlenstoff ist daher normalerweise vierwertig.

Wenn wir die $2s2p^3$ -Orbitale des Kohlenstoffs mit dem $1s$ -Orbital von vier Wasserstoffatomen vereinigen, dann sollte man denken, daß der entstehende Kohlenwasserstoff CH_4 eine CH -Bindung besitzt, die in ihren Eigenschaften von den anderen drei Bindungen abweicht. Wir wissen jedoch, daß das Methan eine genaue Tetraedersymmetrie besitzt und daß daher die Bindungen genau gleich sein müssen.

In einem solchen Fall spricht man von Hybridorbitalen, die eine lineare Kombination von s - und p -Orbitalen darstellen. Beim Kohlenstoff sind diese Hybridorbitale in die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders gerichtet; man nennt sie die *Tetraederorbitale* t_1 , t_2 , t_3 und t_4 (Tab. 15.6). Wenn von einem Atom vier Bindungen ausgehen, ist die tetraedrische Anordnung der Orbitale die stabilste Elektronenkonfiguration; bei ihr haben die Aufenthaltsräume der Elektronen den größtmöglichen Abstand voneinander. Um noch einmal auf den einfachsten Fall des Methans zurückzukommen: Hier verbinden sich die hybriden t -Orbitale des Kohlenstoffs mit den $1s$ -Orbitalen von vier Wasserstoffatomen unter Bildung von vier lokalisierten Molekelorbitalen des Methans; für jedes dieser Orbitale gilt also $\psi_v = c_1(t_v) + c_2(1s_v)$.

Außer der tetraedrischen Hybridisierung gibt es auch noch andere Möglichkeiten zur Hybridisierung der Orbitale des Kohlenstoffs. Bei den *trigonalen Hybriden* sp^2 werden die $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale unter Bildung von 3 Hybridorbitalen kombiniert, die in einer Ebene liegen und in einem Winkel von 120° zueinander stehen (Tab. 15.6). Das vierte Atomorbital ($2p_z$) steht senkrecht zur Ebene der hybridisierten Orbitale. Das einfachste Beispiel für diese Art von Hybridisierung ist das Ethen. Die Doppelbindung im Ethen besteht aus einer sp^2 -hybridisierten σ -Bindung und einer π -Bindung, die durch die Überlappung der p -Orbitale zustande kommt.

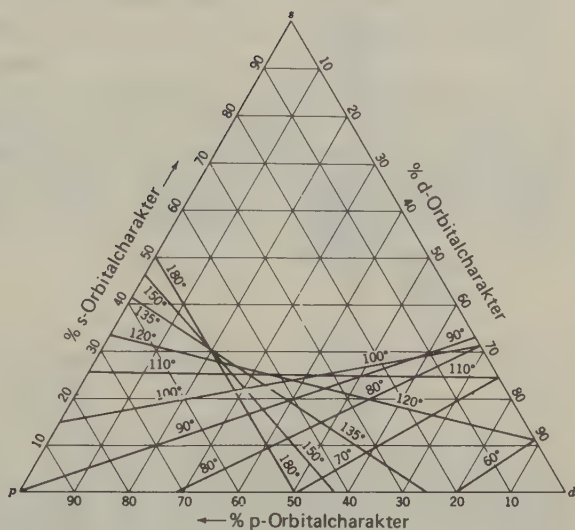
Bei der Kombination eines $2s$ - mit einem $2p$ -Orbital erhalten wir das *digonale Hybrid* sp (Tab. 15.6). Das einfachste Beispiel für diese Art von Hybridisierung ist das Acetylen. Tab. 15.7 führt einige Eigenschaften von $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen verschiedener Hybridisierungstypen auf.

Das Auftreten von Hybridorbitalen ist keineswegs auf Kohlenstoffatome beschränkt. Durch ein Hybridorbital erhalten wir fast immer eine stärker kovalente Bindung zwischen zwei Atomen, da die strenge Ausrichtung des Orbitals eine

Hybridisierung	Beispiel	Bindungslänge nm	Streck-Kraft- konstante N m^{-1}	Bindungs- energie kJ mol^{-1}
sp	Acetylen	0,1060	$6,937 \cdot 10^2$	506
sp^2	Ethen	0,1069	$6,126 \cdot 10^2$	443
sp^3	Methan	0,1090	$5,387 \cdot 10^2$	431
p	CH -Radikal	0,1120	$4,490 \cdot 10^2$	330

Tab. 15.7 Eigenschaften von $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen.

Abb. 15.19 Richtungseigenschaften von Hybridorbitalen aus s-, p- und d-Atomorbitalen (nach M. Kasha, *Molecular Electronic Structure*).



optimale Überlappung der Atomorbitale zwischen den gebundenen Atomen ermöglicht. Abb. 15.19 zeigt, welche Bindungswinkel für verschiedene hybridisierte Bindungen auftreten.

So können wir z. B. den Bindungswinkel von 105° in der H_2O -Molekel durch Hybridorbitale mit 20% s-Charakter und 80% p-Charakter erreichen. Die Energie dieser Bindungen wäre außerdem höher als die Energie der in Abb. 15.18 gezeigten reinen p-Bindungen für die H_2O -Molekel.

Als Beispiel für die Anwendung des Diagramms 15.19 wollen wir den Bindungswinkel der Hybridorbitale d^2sp^3 voraussagen; diese Hybridisierung ist von großer Bedeutung bei den Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle. Für Hybridorbitale aus $33\frac{1}{3}\%$ d, $16\frac{2}{3}\%$ s und 50% p ergeben sich Bindungswinkel von 90° und 180° ; ein solcher Komplex hat also die Konfiguration eines regulären Oktaeders. Ein Beispiel hierfür ist die oktaedrische Molekel SF_6 (Abb. 15.20).

Die »Erklärung« gerichteter Valenz- und Bindungswinkel durch Hybridorbitale ist seit der Publikation der ersten Ausgabe des Buches *The Nature of the Chemical Bond* im Jahre 1939 durch LINUS PAULING ein sehr populäres Modell unter Chemikern. Dennoch sollte man den quantitativen Wert des Hybridmodells nicht überbewerten. Andere allgemeine Konzeptionen wurden vorgeschlagen, die gleichermaßen zufriedenstellend experimentelle Daten gerichteter Bindungen korrelieren und »erklären« konnten.

Im Jahre 1957 zeigten R. J. GILLESPIE und R. S. NYHOLM*, daß Bindungswinkel in anorganischen Verbindungen durch Betrachtung der günstigsten Unterbringung aller Elektronenpaare in einer Valenzschale um das Zentralatom herum konstruiert werden können, wobei man insbesondere nichtbindende (»freie«) Elektronenpaare einbeziehen muß. Die tatsächliche Struktur ist gewöhnlich die, bei der

* *Quart. Rev. London* 11 (1975) 339.

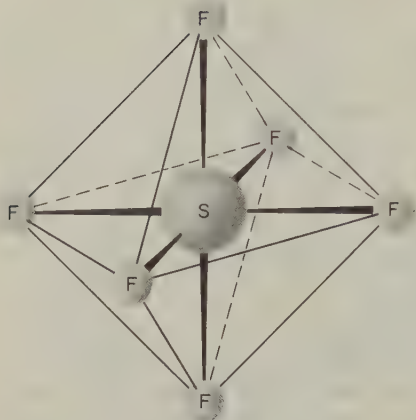


Abb. 15.20 Die oktaedrische Molekel SF_6 mit den sechs Hybridorbitalen d^2sp^3 .

unter Berücksichtigung des Pauliprinzipis die elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronenpaaren ein Minimum hat. So besteht für Elektronen mit gleichem Spin die maximale Wahrscheinlichkeit, sich an entgegengesetzten Seiten des zentralen Kerns aufzuhalten (für die Elektronen an den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreiecks, für vier Elektronen an den Eckpunkten eines Tetraeders und für sechs Elektronen an den Eckpunkten eines Oktaeders).

Als Beispiel betrachte man die Molekeln SnCl_4 , SbCl_3 und TeCl_2 in Abb. 15.21. Diese haben alle eine im wesentlichen tetraedrische Struktur, jedoch sind einer der Eckpunkte im SbCl_3 und deren zwei im TeCl_2 durch freie Elektronenpaare besetzt.

In Übereinstimmung mit dem Gillespie-Nyholm-Prinzip, daß freie Elektronenpaare benachbarte Elektronenpaare stärker abstoßen, als dies bindende Elektronenpaare tun, verringert sich der Bindungswinkel im SbCl_3 von den exakten $109,5^\circ$ des Tetraeders auf $99,5^\circ$.

Das Gillespie-Nyholm-Konzept läßt sich gut anwenden, wenn das Zentralatom groß ist. Ist das Zentralatom jedoch klein, gewinnen Effekte an Bedeutung, die nicht von Bindungs- oder Elektronenwechselwirkungen herrühren. Die Struktur

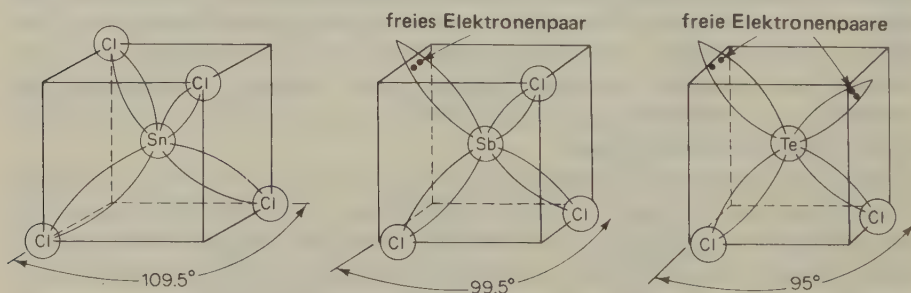


Abb. 15.21 Strukturen des SnCl_4 , SbCl_3 und TeCl_2 . Im Einklang mit den Prinzipien von Gillespie und Nyholm bestimmt die elektronische Abstoßung die Molekelgeometrie.

wird dann weitgehend durch die Forderung nach der günstigsten Packung bestimmt, für die die abstoßenden van-der-Waals-Kräfte zwischen nichtgebundenen Atomen entscheidend sind.

Möglicherweise könnten genaue quantenmechanische Berechnungen diese verschiedenen qualitativen Modelle der Molekulargeometrie ersetzen, doch ist ein solches Ziel wegen des erforderlichen enormen rechnerischen Aufwandes noch sehr fern. Auf dem Weg dahin werden weiterhin die traditionellen einfachen Modelle herangezogen werden müssen.

21. Bindungsabstände, Bindungswinkel und Elektronendichten

Die heutige chemische Literatur enthält eine Fülle von Informationen über die Struktur polyatomiger Molekeln. Die wichtigsten Methoden der Strukturaufklärung von Molekeln lassen sich in zwei große Gruppen einteilen: die spektroskopischen Methoden und die Beugungsmethoden. Zu den ersteren gehören vornehmlich die Schwingungsspektroskopie im engeren Sinne (Infrarot- und Ramanspektroskopie), die Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie und die Kernresonanzspektroskopie. Die Beugungsmethoden beruhen auf der Beugung von elektromagnetischer oder Teilchenstrahlung an Atomen oder Kernen. Größte Bedeutung haben die Röntgen- und Elektronenbeugung und die Neutronenstreuung erlangt. Die Röntgenbeugungsanalyse wird vor allem zur Aufklärung von Kristallstrukturen verwendet. Eine gute Ergänzung zu dieser Methode sind Neutronenstreuexperimente; diese eignen sich vor allem zur Bestimmung der Lage von Wasserstoffatomen in Molekelverbänden (Streuung der Neutronen an den Protonen). Da die Beugung elektromagnetischer Strahlen eine Funktion der Elektronendichte ist, werden Röntgenstrahlen durch Wasserstoffatome kaum gebeugt. Für Beugungsuntersuchungen an Gasen eignen sich vor allem Elektronenstrahlen.

Aus der Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen können wir Auskunft über die Verteilung der Elektronendichten in einer Molekel erhalten. In Abb. 14.20 hatten wir das erste Beispiel für die experimentelle Bestimmung der Elektronendichte in einem Atom (Argon) kennengelernt. Mit verfeinerten Methoden der Elektronenbeugung kann man die Verteilung der Elektronendichte in Molekeln und insbesondere in chemischen Bindungen studieren. Die relative Intensität der gebeugten Elektronen läßt sich schon mit einer Genauigkeit von 0,1% bestimmen. Eine quantitative Bestimmung der Elektronendichten in den Bindungen zwischen leichteren Elementen wird möglich sein, wenn die Genauigkeit auf etwa 0,01% erhöht worden ist. Abb. 15.10 zeigte die nach der HARTREE-FOCK-Methode für eine einfache Molekel berechnete Verteilung der Elektronendichten. Aus der experimentell bestimmten Elektronenbeugung ließen sich Elektronendichten von vergleichbarer Genauigkeit ermitteln.

* Siehe z. B. A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, A. HAALAND, H. M. SEIP, *Angew. Chem.* **77** (1965) 877... 88.

22. Elektronenbeugung an Gasen

Elektronen mit einer Energie von 40 keV haben eine de-Broglie-Wellenlänge von 6,1 pm; dies ist etwa $1/20$ der Atomabstände in Molekeln. In 13-4 hatten wir nach HUYGENS die Beugung an einer Reihe von Spalten diskutiert. Wenn wir nun statt der Spalte eine Anzahl von Atomen, die festgelegte Abstände haben, in einen Elektronenstrahl bringen, stellt jedes Atom eine unabhängige Quelle von Kugelwellen dar. Eine Molekel kann näherungsweise als eine solche Atomanordnung mit festgelegten Abständen angesehen werden. Aus dem Beugungsdiagramm, in dem die

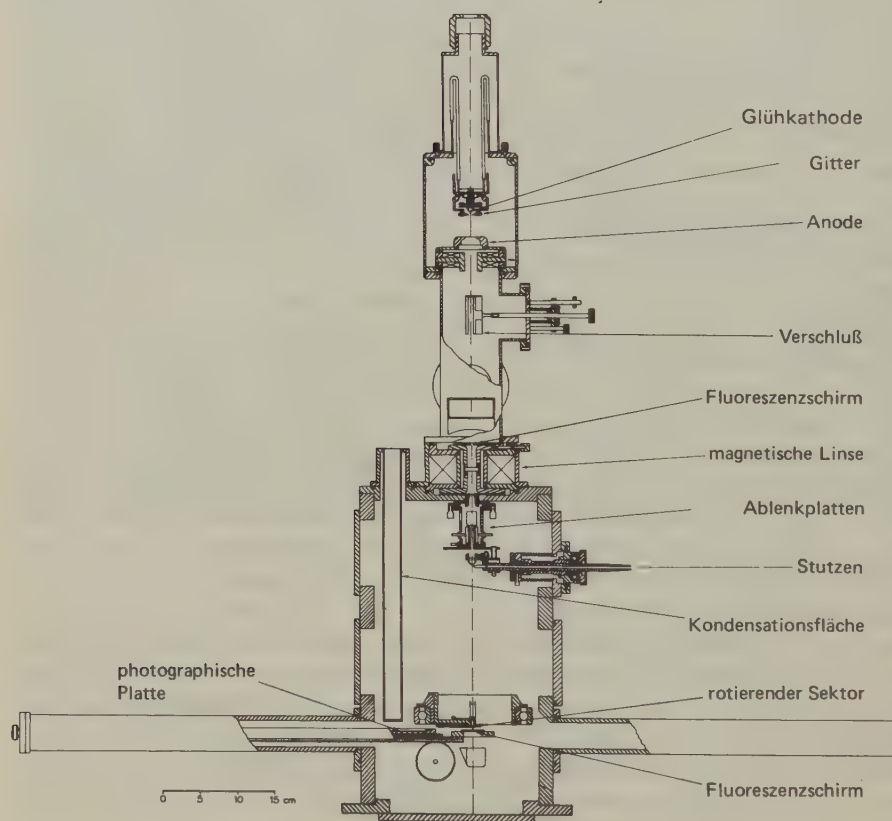


Abb. 15.22 Apparat zur Bestimmung der Elektronenbeugung an Gasen (nach L. S. Bartell, Univ. of Michigan).

Intensität der sich überlagernden Kugelwellen registriert wird, können wir die Anordnung der Beugungszentren, nämlich der Atome, bestimmen. Abb. 15.22 zeigt eine experimentelle Anordnung für die Bestimmung der Elektronenbeugung an Gasen.

Mit zunehmendem Beugungswinkel nimmt die Intensität der gebeugten Elektronenstrahlen rasch ab. Um die sich hieraus ergebenden Schwärzungsunterschiede auszugleichen, wird vor der fotografischen Platte ein herzförmiger, rotierender Sektor angebracht. Das Elektronenbeugungsdiagramm des gasförmigen F_3CCl zeigt Abb. 15.23.

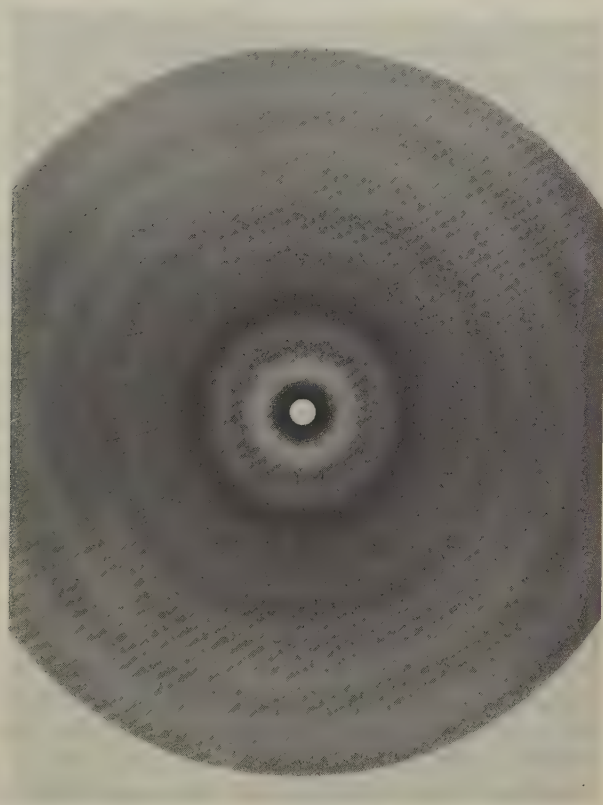


Abb. 15.23 Elektronenbeugungsdiagramm des gasförmigen F_3CCl ; Kameraabstand 50 cm. (Nach H. Oberhammer, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen.)

Der Elektronenstrahl trifft auf seinem Weg durch das gasförmige System auf viele Molekeln; die Orientierung dieser Molekeln zur Richtung des Strahls ist rein zufällig. Trotzdem können wir im Beugungsdiagramm Maxima und Minima be-

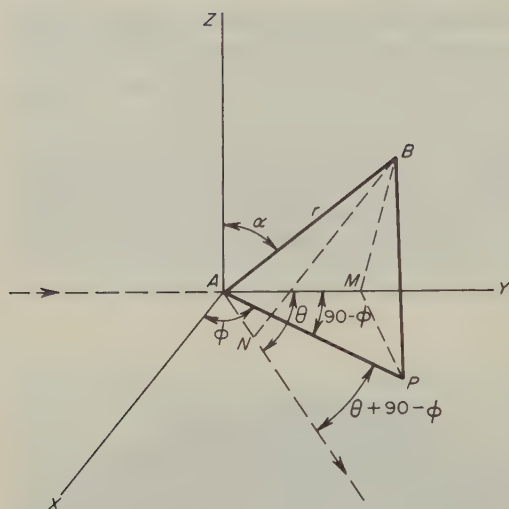


Abb. 15.24 Beugung von Elektronen durch eine zweiatomige Molekel.

obachten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Streuzentren als Gruppe von Atomen auftreten, welche jeweils dieselbe räumliche Anordnung besitzen. Die erste theoretische Behandlung der Beugungserscheinungen an molekularen Gasen stammt von DEBYE (1915, Röntgenbeugung). Elektronenbeugungsexperimente wurden jedoch erst 1930 durch WIERL durchgeführt. Die wichtigsten Merkmale der Beugungstheorie zeigen sich uns schon bei der Betrachtung des einfachsten Falles, nämlich der Beugung an einer zweiatomigen Molekel. Abb. 15.24 zeigt schematisch eine Molekel AB; das Atom A befindet sich im Koordinatenursprung und das Atom B in einem Abstand von r . Die Orientierung der Molekel AB wird durch die Winkel α und ϕ festgelegt. Der Elektronenstrahl fällt parallel zur Y-Achse ein, die Beugung geschieht in eine Richtung mit dem Winkel θ zur Y-Achse.

Beugungszentren sind die Atome A und B; die Interferenz zwischen den hiervon ausgehenden Wellen hängt von der Differenz der Weglängen der beiden Wellenzüge ab. Zur Berechnung der Weglängendifferenz δ müssen wir Punkte auf den gebeugten und ungebeugten Strahlen finden, die in Phase zueinander stehen. Hierzu fallen wir von B aus das Lot (BN) auf die Linie, die die Richtung des gebeugten Strahles angibt; ebenso fallen wir das Lot (BM) auf die Linie, die die Strahlrichtung ohne Berücksichtigung der Beugung angibt. Die Punkte M und N stehen nun in Phase; die Weglängendifferenz ist $\delta = AN - AM$. Nun stehen BM senkrecht auf AY und BN senkrecht auf dem gebeugten Strahl. Die durch den Punkt B führende Parallele zur Z-Achse schneidet die XY-Ebene in P. Für die Weglängendifferenz gilt daher:

$$\delta = AN - AM = AP \cos(\theta + \phi - 90^\circ) - AP \cos(90^\circ - \phi)$$

Nun ist aber $AP = r \sin \alpha$ und damit

$$\delta = r \sin \alpha [\sin(\theta + \varphi) - \sin \varphi]$$

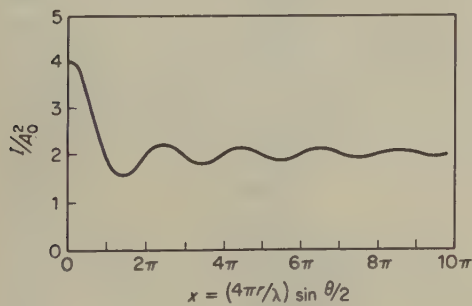
$$\delta = 2r \sin \alpha \cos \left(\varphi + \frac{\theta}{2} \right) \sin \frac{\theta}{2}$$

Um Wellenzüge addieren zu können, die sich in Phase und Amplitude unterscheiden, stellt man sie am besten in einer komplexen Ebene dar und addiert vektoriell. Die Phasendifferenz zwischen den beiden gestreuten Wellen beträgt $(2\pi/\lambda)\delta$. Einfachheitshalber wollen wir nun annehmen, daß die Atome A und B identisch sind. Für die resultierende Amplitude im Punkt B gilt dann $A = A_0 + A_0 e^{2\pi i \delta/\lambda}$. Die Größe A_0 nennen wir den *Atomformfaktor für die Elektronenbeugung*; A_0 ist eine Funktion der Kernladungszahl des Atoms*.

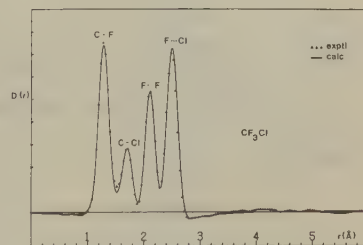
Die Intensität der Strahlung ist proportional dem Quadrat der Amplitude, oder in diesem Falle proportional A^*A , dem Produkt aus der Amplitude und ihrer konjugiert-komplexen Größe. Es ist also:

$$\begin{aligned} I &\sim A^*A = A_0^2 (1 + e^{-2\pi i \delta/\lambda})(1 + e^{2\pi i \delta/\lambda}) \\ &= A_0^2 (2 + e^{-2\pi i \delta/\lambda} + e^{2\pi i \delta/\lambda}) \\ &= 2A_0^2 \left(1 + \cos \frac{2\pi \delta}{\lambda} \right) = 4A_0^2 \cos^2 \frac{\pi \delta}{\lambda} \end{aligned}$$

Um nun die notwendige Beziehung für die Intensität der durch eine zufällig orientierte Gruppe von Molekeln gebeugte Strahlung zu erhalten, müssen wir den Ausdruck für die Intensität bei einer ganz bestimmten Orientierung (α, φ) über alle möglichen Orientierungen mitteln. Das differentielle Element des Raumwinkels ist $\sin \alpha d\alpha d\varphi$, der gesamte Raumwinkel um die Molekel AB herum ist 4π . Für



(a)



(b)

Abb. 15.25 (a) Beugungskurve für zweiatomige Molekeln (Gl. [15.37]); (b) Radiale Verteilungsfunktion für das CF_3Cl , berechnete und experimentell bestimmte Werte (nach H. Oberhammer, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen).

* Röntgenstrahlen werden hauptsächlich an den Elektronen in einem Atomverband, schnelle Elektronen vor allem an den Kernen gebeugt.

die mittlere Intensität I gilt daher

$$\bar{I} \sim \frac{4A_0^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \left[2\pi \frac{r}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \sin \alpha \cos \left(\varphi + \frac{\theta}{2} \right) \right] \sin \alpha \, d\alpha \, d\varphi$$

Durch Integration erhalten wir*:

$$\bar{I} = 2A_0^2 \left(1 + \frac{\sin sr}{sr} \right) \quad [15.37]$$

Hierin ist

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

In Abb. 15.25a ist I/A_0^2 gegen s abgetragen; die entstehende Kurve hat die Form einer gedämpften Schwingung, die Maxima entsprechen den Schwärzungsmaxima auf der fotografischen Platte.

Bei komplizierteren Molekeln aus den Atomen j, k mit den Beugungsfaktoren A_j, A_k und einem Abstand von r_{jk} gilt für die Winkelabhängigkeit der Intensität der gebeugten Strahlung:

$$I(\theta) = \sum_j \sum_k A_j A_k \frac{\sin sr_{jk}}{sr_{jk}} \quad [15.38]$$

Die Summierung muß über alle Atompaare in der Molekel durchgeführt werden. Diese Beziehung wurde zuerst von WIERL abgeleitet.

* Es sei

$$\bar{I} = \frac{A_0^2}{\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2(A \cos \beta) \, d\beta \sin \alpha \, d\alpha$$

Hierin ist

$$A = (2\pi r/\lambda) \sin \frac{\theta}{2} \sin \alpha \quad \text{und} \quad \beta = \varphi + \frac{\theta}{2}$$

$$\text{Es ist } \cos^2 \beta = \frac{1 + \cos 2\beta}{2}; \text{ hieraus folgt:}$$

$$= \frac{A_0^2}{\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{d\beta}{2} + \cos(2A \cos \beta) \, d\beta \right) \sin \alpha \, d\alpha$$

Dieses Doppelintegral kann nun bestimmt werden, indem man zunächst eine Reihenentwicklung der \cos -Funktion $\left[\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots \right]$ durchführt und hernach eine Integration der Terme zunächst über β und dann über α durchführt.

23. Deutung der Elektronenbeugungsdiagramme

Bei der Methode der Elektronenbeugung ist es die Beugung der Elektronen an den Atomkernen, die uns die Information über die Molekelstruktur liefert. Die Beugung durch die Elektronenhülle ist wesentlich schwächer; die Überlagerung des Beugungsdiagramms durch den Effekt der Elektronenhülle kann bei der Auswertung berücksichtigt werden. In ähnlicher Weise kann auch die inkohärente Untergrundstreustrahlung von der gesamten Intensitätskurve abgezogen werden, bevor man diese für die Strukturaufklärung der beugenden Molekeln auswertet. Man verwendet die molekulare Beugung $M(s) = (I_G/I_U) - 1$. Hierin ist I_G die Gesamtintensität und I_U die Untergrundintensität. $M(s)$ kann mit einer radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ in Verbindung gebracht werden; damit erhalten wir die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Kern j in einem Abstand r vom Kern k in der Molekel zu finden ist:

$$g(r) = \int\limits_0^{s(\max)} sM(s)\exp(-bs^2)\sin sr\,ds$$

[15.39]

Die Funktion $g(r)$ hat also ein Maximum für jeden Wert von r , der einem bestimmten Atomabstand in der Molekel entspricht. Integriert wird zwischen $s = 0$ und dem gemessenen maximalen Beugungswinkel. Der Korrekturfaktor $\exp(-bs^2)$ wurde eingeführt, um die Konvergenz des Integrals zu verbessern.

Zweiatomige Molekeln			
Molekel	Bindungsabstand/nm	Molekel	Bindungsabstand/nm
NaCl	0,0251	N ₂	0,1095
NaBr	0,0264	F ₂	0,1435
NaI	0,0290	Cl ₂	0,2009
KCl	0,0279	Br ₂	0,2289
RbCl	0,0289	I ₂	0,2660
Polyatomige Molekeln			
Molekel	Konfiguration	Bindung	Bindungsabstand/nm
CdCl ₂	linear	Cd – Cl	0,2235
HgCl ₂	linear	Hg – Cl	0,227
BCl ₃	planar	B – Cl	0,173
SiF ₄	tetraedrisch	Si – F	0,155
SiCl ₄	tetraedrisch	Si – Cl	0,201
P ₄	tetraedrisch	P – P	0,221
Cl ₂ O	gewinkelt 111° ± 1°	Cl – O	0,170
SO ₂	gewinkelt 120°	S – O	0,143
CH ₂ F ₂	C _{2v}	C – F	0,1360
CO ₂	linear	C – O	0,1162
C ₆ H ₆	planar	C – C	0,1393
		C – H	0,108

Tab. 15.8 Elektronenbeugung an Gasmolekeln.

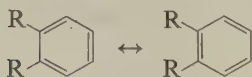
Die Berechnung dieser Integrale kann mit einem Computer durchgeführt werden. Ein Beispiel für eine radiale Verteilungsfunktion zeigt Abb. 15.25 b für das CF_3Cl ; in Wirklichkeit sind die Peaks allerdings nicht immer so gut aufgelöst. Auch die Bindungswinkel in einer Molekel können berechnet werden, wenn die Atomabstände in den jeweiligen Gruppen bekannt sind.

Die Meßergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen lassen sich auch durch einen direkten Vergleich zwischen der experimentellen $M(s)$ -Kurve und den nach der WIERL-Gleichung für ausgesuchte Werte der Molekelparameter (Atomabstände und Winkel) auswerten.

Tab. 15.8 zeigt einige Ergebnisse von Elektronenbeugungsuntersuchungen. Je komplizierter die Molekeln sind, um so schwieriger läßt sich eine genaue Struktur bestimmen. Gewöhnlich lassen sich nur etwa ein Dutzend Maxima messen; damit kann man aber nicht mehr als 5 oder 6 Parameter genau berechnen. Jeder Atomabstand oder jeder Bindungswinkel bildet hierbei einen Strukturparameter. Es ist jedoch möglich, aus Messungen an einfachen Verbindungen zuverlässige Werte für Atomabstände und Winkel zu erhalten, die man dann für die Aufklärung der Struktur komplizierterer Molekeln verwenden kann.

24. Delokalisierte Molekelorbitale: Das Benzol

Nicht immer können wir die Elektronen in einer Molekel Orbitalen zuordnen, die jeweils zwischen zwei Kernen lokalisiert sind. Wir machen vielmehr recht häufig die Beobachtung, daß die Elektronen über einen größeren Bereich der Molekel »verschmiert« sind. Das berühmteste Beispiel für eine *Elektronendelokalisierung* ist das Benzol. Nach der Kekulé'schen Formel müßte man je nach der Lage der konjugierten Doppelbindungen in einem o-disubstituierten Benzolderivat zwei Isomere unterscheiden können; statt dessen beobachtet man wegen der auftretenden Mesomerie nur eines:



Elektronendelokalisierung findet man vor allem in Verbindungen mit konjugierten Mehrfachbindungen und in Molekeln mit aromatischen Ringsystemen.

Das Benzol läßt sich in folgender Weise diskutieren. Zunächst bauen wir die Atomorbitale des Kohlenstoffs als trigonale sp^2 -Hybridorbitale auf und bringen sie anschließend jeweils mit einem Wasserstoffatom zusammen. Die lokalisierten σ -Orbitale liegen in einer Ebene (Abb. 15.26 a). Die tropfenförmigen, atomaren p-Orbitale stehen senkrecht zur Ebene der Kohlenstoffatome (Abb. 15.26 b). Durch Überlappung bilden sie die molekularen π -Orbitale oberhalb und unterhalb der Ringebene; in diesen Orbitalen halten sich sechs bewegliche, delokalisierte Elektronen auf. Abb. 15.26 c zeigt die Form der drei niedrigsten π -Orbitale.

Wir können nun das π -Molekelorbital des Benzols als eine lineare Kombination aus sechs p-Atomorbitalen betrachten:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 + c_5 \psi_5 + c_6 \psi_6 \quad [15.40]$$

Dieses ψ ist eine 1-Elektron-Wellenfunktion oder ein Orbital, was die Tatsache ausdrückt, daß sich das Elektron im Benzolring frei bewegen kann. Den Grundzustand können wir so berechnen, daß wir die Koeffizienten c_1, c_2 usw. so lange ändern, bis wir eine ψ -Funktion gefunden haben, die den niedrigsten Energiewert liefert.

Wenn wir die Wellenfunktion [15.40] in die grundlegende Energiegleichung der Variationsmethode [14.78] einsetzen, dann erhalten wir*:

$$E = \frac{\int (\sum c_j \psi_j) \hat{H} (\sum c_j \psi_j) d\tau}{\int (\sum c_j \psi_j)^2 d\tau} \quad [15.41]$$

Die Summenausdrücke gehen von $j = 1$ bis $j = 6$. Zur Vereinfachung bedienen wir uns dabei der folgenden Schreibweise:

$$\begin{aligned} H_{jk} &= \int \psi_j \hat{H} \psi_k d\tau \\ S_{jk} &= \int \psi_j \psi_k d\tau \end{aligned} \quad [15.42]$$

Es läßt sich zeigen, daß $S_{jk} = S_{kj}$ und $H_{jk} = H_{kj}$ ist. Wir können dann [15.41] folgendermaßen schreiben:

$$E = \frac{\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}}{\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}} \quad [15.43]$$

Um nun durch Variation der Koeffizienten c_i den Minimalwert der Energie zu finden, setzen wir die Ableitungen der Energie E nach den verschiedenen Koeffizienten c_i gleich null, $\partial E / \partial c_i = 0$, und lösen das hierbei resultierende System aus sechs Simultangleichungen nach den Werten von c_i auf. So liefert z. B. die Differenzierung des Ausdrucks

$$E \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}$$

nach c_i mit $\partial E / \partial c_i = 0$ das folgende Ergebnis:

$$E \sum_k c_k S_{ik} + E \sum_j c_j S_{ji} = \sum_k c_k H_{ik} + \sum_j c_j H_{ji}$$

* Um mit den mathematischen Operationen dieser Theorie vertraut zu werden, sollte man ein Beispiel ohne die Summenzeichen durchrechnen, wobei man $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$ wählt. In [13.13] wählen wir die reale Form der Wellenfunktionen ψ_j .

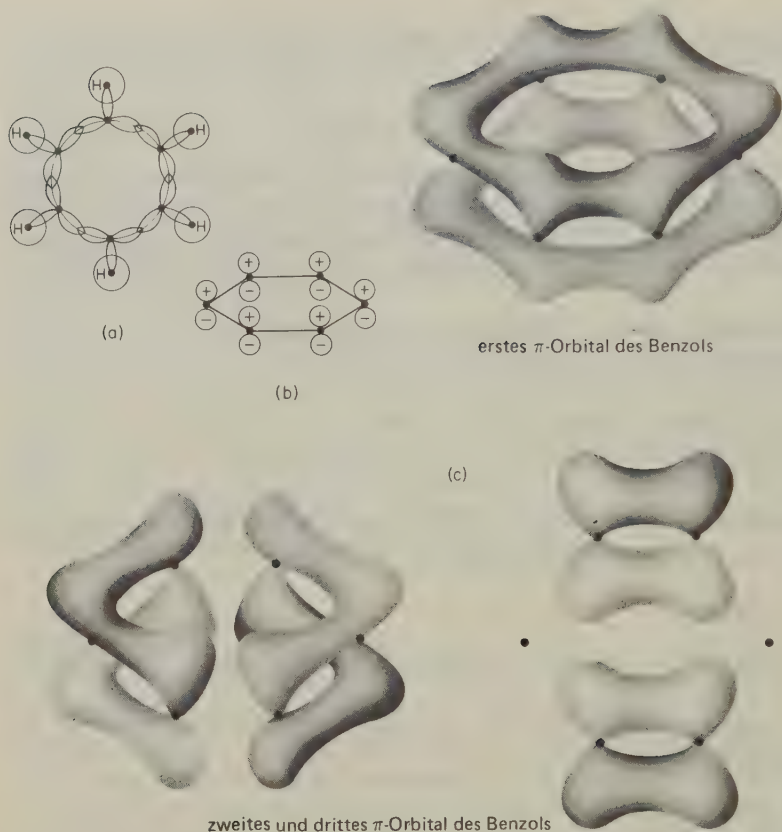


Abb. 15.26 Molekelorbitale des Benzols: (a) Überlappung von $sp^2\sigma$ -Orbitalen; (b) p_z -Orbitale überlappen sich zu π -Orbitalen; (c) Darstellung der drei niedrigsten π -Orbitale.

Es ist $S_{ij} = S_{ji}$ und $H_{ij} = H_{ji}$ und damit

$$E \sum_j c_j S_{ji} = \sum_j c_j H_{ij}$$

oder

$$\sum_j c_j (H_{ji} - ES_{ji}) = 0 \quad [15.44]$$

Wenn wir nun i alle Werte von eins bis sechs annehmen lassen, dann bekommen wir ein System aus sechs Gleichungen, das dem Vorgang der Minimalisierung der Energie in bezug auf jeden der sechs Koeffizienten c_i entspricht. In ausgeschriebener Form sieht unser System aus sechs Simultangleichungen folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned}
 c_1(H_{11} - S_{11}E) + c_2(H_{21} - S_{21}E) + \dots + c_6(H_{61} - S_{61}E) &= 0 \\
 c_1(H_{12} - S_{12}E) + c_2(H_{22} - S_{22}E) + \dots + c_6(H_{62} - S_{62}E) &= 0 \\
 \vdots & \\
 c_1(H_{16} - S_{16}E) + c_2(H_{26} - S_{26}E) + \dots + c_6(H_{66} - S_{66}E) &= 0
 \end{aligned}$$

Es handelt sich hier um *lineare homogene Gleichungen*. Die Bedingung für nicht-triviale Lösungen eines solchen Systems ist das Verschwinden der Determinanten der Koeffizienten (s. **15-4**):

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - S_{11}E & H_{21} - S_{21}E & \dots & H_{61} - S_{61}E \\
 H_{12} - S_{12}E & H_{22} - S_{22}E & \dots & H_{62} - S_{62}E \\
 H_{13} - S_{13}E & H_{23} - S_{23}E & \dots & H_{63} - S_{63}E \\
 H_{14} - S_{14}E & H_{24} - S_{24}E & \dots & H_{64} - S_{64}E \\
 H_{15} - S_{15}E & H_{25} - S_{25}E & \dots & H_{65} - S_{65}E \\
 H_{16} - S_{16}E & H_{26} - S_{26}E & \dots & H_{66} - S_{66}E
 \end{vmatrix} = 0 \quad [15.45]$$

Wenn wir diese Säkulargleichung ausmultiplizieren, erhalten wir eine Gleichung 6. Grades für E ; sie besitzt daher 6 Wurzeln. Wegen der Schwierigkeiten der Bestimmung der Integrale in dieser Säkulargleichung verwendet man allgemein ein Näherungsverfahren, das von E. HÜCKEL entwickelt wurde. Es sei

- (1) $H_{jj} = \alpha$, dem *Coulombschen Integral* für alle Werte von j ;
- (2) $H_{jk} = \beta$, dem Resonanzintegral für Atome, die gegenseitig gebunden sind;
- (3) $H_{jk} = 0$ für Atome, die nicht miteinander verknüpft sind;
- (4) $S_{jj} = 1$ und
- (5) $S_{jk} = 0$ für $j \neq k$.

Mit diesen Approximationen vereinfacht sich die Säkulargleichung beträchtlich; sie hat nun die folgende Form:

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\
 \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\
 \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E
 \end{vmatrix} = 0$$

Die Wurzeln dieser Gleichung 6. Grades sind:

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad E_{2,3} = \alpha + \beta \text{ (zweimal)} \quad E_{4,5} = \alpha - \beta \text{ (zweimal)}$$

und $E_6 = \alpha - 2\beta$

Die Größe β ist negativ, diese Beziehungen stehen also in der Reihenfolge steigender Energien. Wenn man die Werte für E wieder in das System linearer Gleichungen einsetzt, kann man diese für die Koeffizienten c_j auflösen. Wir erhalten dann Ausdrücke in expliziter Form für die Molekelorbitale (Wellenfunktionen). Es zeigt sich nun, daß für das niedrigste Molekelorbital die folgende Beziehung gilt:

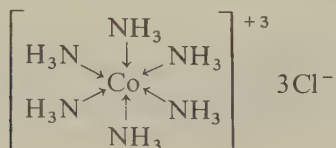
$$\psi_A = 6^{-1/2}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6)$$

Auf diesem Orbital können sich zwei Elektronen mit antiparallelem Spin aufhalten; Abb. 15.26c zeigt seine Form. Die beiden nächsthöheren Molekelorbitale ψ_B und $\psi_{B'}$ enthalten insgesamt vier Elektronen. Tatsächlich befinden sich die sechs π -Elektronen des Benzols auf den drei Orbitalen niederer Energie; wir haben also die ungewöhnliche Stabilität aromatischer Systeme theoretisch erklärt.

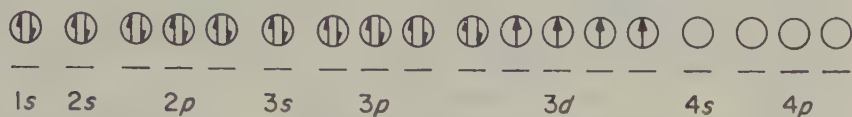
25. Die Ligandenfeldtheorie

Schon als im 19. Jahrhundert die Theorie der chemischen Wertigkeiten entwickelt wurde, machten Chemiker die Beobachtung, daß viele Verbindungen, insbesondere Salzhydrate, Metallamminosalze und Doppelsalze, den gewöhnlichen Valenzregeln nicht gehorchen. Zur Erklärung dieses Verhaltens stellte ALFRED WERNER 1893 die Hypothese auf, daß in solchen *Komplexverbindungen* ein bestimmtes Element zusätzlich zu seiner normalen Wertigkeit noch Nebenvalenzen besitzt. Die auf solchen Nebenvalenzen beruhenden Bindungen mußten ebenfalls gerichtet sein, so daß bei Komplexverbindungen mit verschiedenen *Liganden* die geometrische und optische Isomerie zu beobachten sein mußte. Dies konnte bestätigt werden. So gibt es nicht weniger als neun verschiedene, wohldefinierte Verbindungen mit der Summenformel $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$.

LEWIS und KOSSEL berücksichtigen 1916 die WERNERSchen Komplexverbindungen in ihrer Elektronentheorie der chemischen Wertigkeit. Sie machten dabei die Annahme, daß jede Bindung aus einem Elektronenpaar besteht, das vom Liganden zur Verfügung gestellt wird und an dem hernach Zentralion und Liganden teilhaben. Um diese Tatsache auszudrücken, pflegt man die auf solche Weise zustande gekommenen Bindungen in Koordinationskomplexen mit Pfeilen zu kennzeichnen. Die Richtung des Pfeiles zeigt die Richtung der Elektronenübertragung:



Eine Möglichkeit zur Beschreibung dieser Bindungen ist die Bildung von Hybrid-orbitalen aus den verfügbaren Atomorbitalen; hieraus ergibt sich dann die räumliche Richtung der koordinativen Bindungen. Das freie Kobaltion Co^{3+} hat die folgende Elektronenkonfiguration:



Wenn wir nun die zwei $3d$ -, das eine $4s$ - und die drei $4p$ -Orbitale vereinigen, erhalten wir sechs Hybridorbitale d^2sp^3 , die in die Ecken eines regulären Oktaeders gerichtet sind. Für das Hexamminokobaltion würden wir nach dem Valenzbindungsmodell diese sechs Hybridorbitale brauchen, um die sechs Elektronenpaare von sechs NH_3 -Molekeln aufzunehmen. Die so entstehenden kovalenten Bindungen wären stark polarisiert, hätten also einen beträchtlichen Anteil an Ionencharakter; sie würden sich aber in ihrer Art nicht von den oktaedrischen d^2sp^3 -Hybridorbitalen der SF_6 -Molekel (Abb. 15.20) unterscheiden.

Es gibt aber noch eine andere Möglichkeit, komplexe Ionen zu betrachten. Man geht hierbei von der Vorstellung aus, daß das positiv geladene Zentralion die aus Ionen oder Dipolmolekeln bestehenden *Liganden* durch elektrostatische Kräfte festhält. Das von diesen Liganden um das Zentralion herum aufgebaute elektrostatische Feld verursacht einen zusätzlichen Bindungseffekt; die zugehörige Bindungsenergie nennt man die *Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie (LFSE)*. Diese LFSE hat ihre Ursache in der Wechselwirkung des Ligandenfeldes mit den d -Orbitalen des Zentralions. In dem einfachen, von BETHE* entwickelten *Kristallfeldmodell* wurden die Liganden wie negative Punktladungen behandelt.

Um diesen wichtigen Effekt zu verstehen, müssen wir uns noch einmal mit den Eigenschaften der d -Orbitale befassen (Abb. 14.10). In Abwesenheit eines äußeren Feldes haben alle fünf $3d$ -Orbitale dieselbe Energie, sie sind also fünffach entartet. Sobald man diese Orbitale nun in ein elektrostatisches Ligandenfeld bringt, das nicht kugelsymmetrisch ist, sind ihre Energien nicht mehr genau gleich (Aufhebung der Entartung). Die in Richtung der Liganden liegenden Orbitale werden wegen der Abstoßung zwischen der negativen Raumladung in den d -Orbitalen und der gleichsinnigen Raumladung der polarisierten Liganden in ihrer Energie erhöht. Diesen Effekt zeigt Abb. 15.27 für den Fall eines oktaedrischen Feldes (sechs Liganden an den Ecken eines regulären Oktaeders). Wir sehen, daß die Energie $d_{x^2-y^2}$ - und der d_{z^2} -Orbitale ansteigt, während die der d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale erniedrigt wird. Die Aufspaltung der d -Orbitale im oktaedrischen Feld kann auch direkt aus der Gruppentheorie abgeleitet werden. Der Vorteil der modellmäßigen Betrachtung (Abb. 15.27) ist jedoch, daß wir den physikalischen Grund für die beobachtete Aufspaltung unmittelbar einsehen können. Die Bezeichnung der Orbitale im Ligandenfeld leitet sich von ihren Symmetrieeigenschaften nach der

* H. BETHE, *Ann. Physik* [5] 3 (1929) 135.

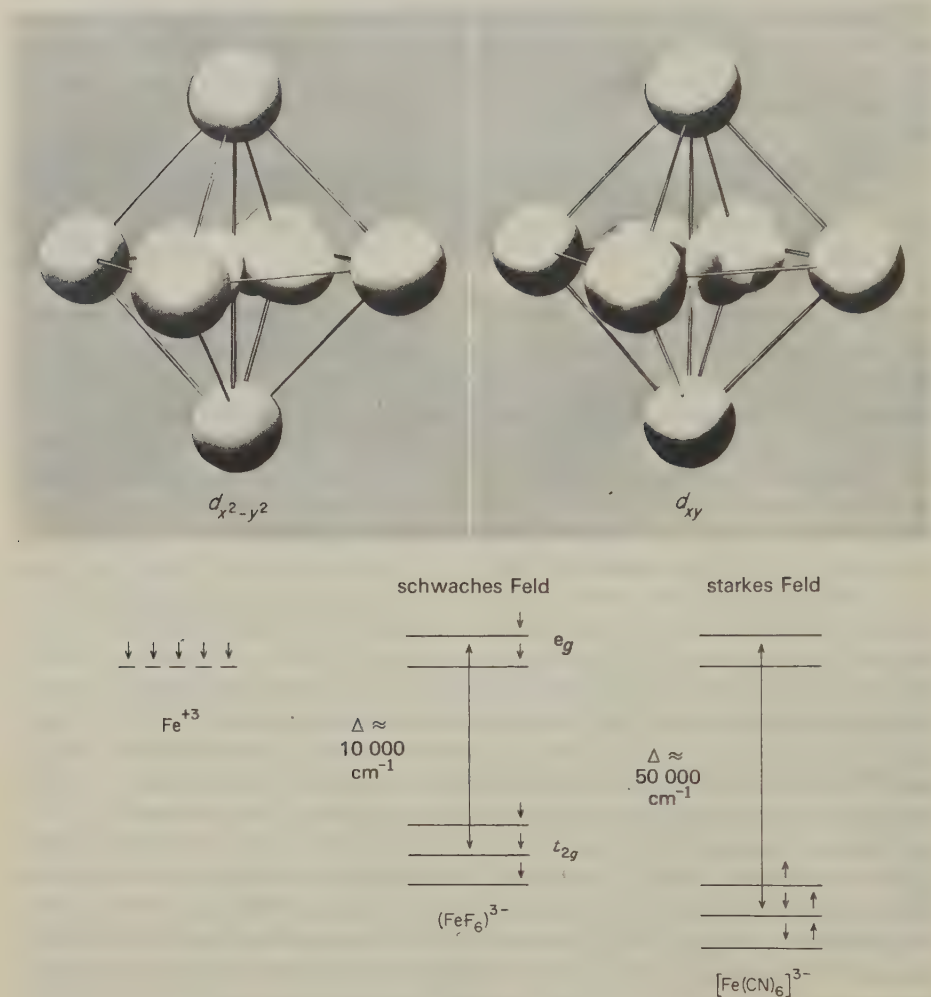


Abb. 15.27 Die Elektronendichte im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Zentralatoms steht in stärkerer Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld, als dies die Elektronendichte im d_{xy} -Orbital tut (R. G. Pearson).

Gruppentheorie ab. Die drei niedrigeren Orbitale nennt man t_{2g} , die oberen Orbitale e_g .

Die Elektronenkonfiguration des Komplexes hängt von der Größe der durch das Ligandenfeld verursachten Aufspaltung ab. Ein gutes Beispiel für die Auswirkung eines schwachen Feldes ist das $[\text{FeF}_6]^{3-}$ -Ion mit einer Aufspaltung von etwa 10 000 cm⁻¹. Ein starkes Ligandenfeld haben wir beim $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ion; die Aufspaltung ist hier etwa fünfmal so groß.

In Übereinstimmung mit der HUNDSchen Regel streben die d-Elektronen danach, solche Orbitale einzunehmen, bei denen die Spins parallel bleiben können. Auf

diese Weise werden die Orbitale soweit wie möglich auseinandergehalten; gleichzeitig erreichen die elektrostatischen Abstoßungskräfte ein Minimum. Wenn allerdings die Aufspaltung der d-Niveaus durch das Ligandenfeld sehr groß wird, dann reicht dieser elektrostatische Effekt nicht mehr zur Kompensation der Energie aus, die zur Beförderung der Elektronen in die höheren Orbitale notwendig ist.

Abb. 15.27 zeigt Beispiele für diese beiden verschiedenen Situationen. Die fünf d-Elektronen im $[\text{FeF}_6]^{3-}$ haben die Konfiguration $t_{2g}^3 e_g^2$ mit völlig entkoppelten Spins. Im $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ist die Konfiguration t_{2g}^5 ; hier sind vier Spins gekoppelt. Jedes »einsame« Elektron mit seinem ungekoppelten Spin wirkt wie ein kleiner Magnet; wir können solche Konfigurationen also experimentell durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität der Komplexe nachweisen.

Das einfache elektrostatische Modell von Bethe ist für quantitative Berechnungen nicht ausreichend, da zwischen Zentralatom und Liganden auch Bindekräfte vom kovalenten Typ herrschen.

26. Andere Symmetrien

Schwache Ligandenfelder führen zu Komplexen mit hohem Gesamtspinmoment, starke Ligandenfelder zu solchen mit niederem Gesamtspinmoment. Die Spinverhältnisse in oktaedrischen Komplexen verschiedener Übergangsmetalle zeigt Tab. 15.9.

Abb. 15.28 zeigt, wie die fünf d-Orbitale durch Felder verschiedener Symmetrien aufgespalten werden. Das Maß der Aufspaltung hängt natürlich von der Stärke des elektrostatischen Feldes der Liganden ab. Eine interessante Situation haben wir, wenn ein d-Orbital mit einem Elektronenpaar ganz und ein anderes d-Orbital gleicher Energie mit einem einzelnen Elektron nur halb gefüllt ist. Wegen der Energiegleichheit wäre diese Konfiguration entartet. Für die Elektronen im Cu^{2+} könnten wir z. B. zwei verschiedene Konfigurationen angeben,

$$\text{entweder} \quad t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$$

$$\text{oder} \quad t_{2g}^6 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^2$$

In einem solchen Fall kann sich die Geometrie des Komplexes so ändern, daß die Entartung aufgehoben wird; die beiden Elektronenniveaus unterscheiden sich nun etwas in ihrer Energie. Diese Änderung der Geometrie nennt man den *Jahn-Teller-Effekt*. Im Falle der Cu^{2+} -Komplexe finden wir oft, daß die Liganden nicht die reguläre oktaedrische Anordnung, sondern eine irreguläre oktaedrische Struktur annehmen, bei der vier Liganden in quadratischer Anordnung in einer Ebene mit dem Cu^{2+} liegen, während die beiden restlichen in einem größeren Abstand oberhalb und unterhalb des Zentralions liegen.

Zahl der d-Elektronen	Spinanordnung im schwachen Ligandenfeld	n	μ_B (10^{-30} Cm)	Spinanordnung im starken Ligandenfeld	n	μ_B (10^{-30} Cm)
	t_{2g} e_g			t_{2g} e_g		
1	\uparrow —	1	5,77	\uparrow —	1	5,77
2	$\uparrow \uparrow$ —	2	9,45	$\uparrow \uparrow$ —	2	9,45
3	$\uparrow \uparrow \uparrow$ —	3	12,92	$\uparrow \uparrow \uparrow$ —	3	12,92
4	$\uparrow \uparrow \uparrow$ \uparrow	4	16,36	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ —	2	9,45
5	$\uparrow \uparrow \uparrow$ $\uparrow \uparrow$	5	19,76	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ —	1	5,77
6	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ $\uparrow \uparrow$	4	16,36	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ —	0	0
7	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ $\uparrow \uparrow$	3	12,92	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ \uparrow	1	5,77
8	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $\uparrow \uparrow$	2	9,45	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $\uparrow \uparrow$	2	9,45
9	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow \uparrow$	1	5,77	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow \uparrow$	1	5,77

Beispiele

	Schwaches Feld hohes Spinmoment	Starkes Feld niedriges Spinmoment
d^4	CrSO_4	$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$
d^5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
d^6	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
d^7	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Co^{2+} -Phthalocyanin

Tab. 15.9 d-Elektronen in oktaedrischen Komplexen

n = Zahl der ungepaarten Spins; μ_B = magnetisches Moment in BOHRschen Magnetonen (berechnet aufgrund der Spinorientierung).

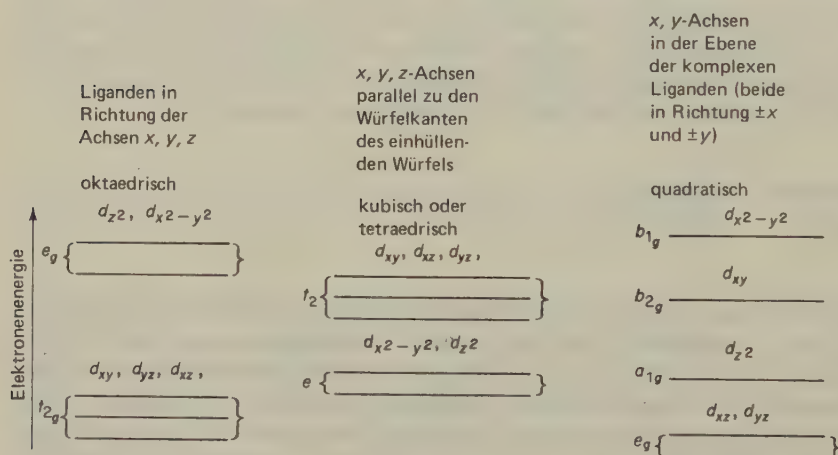


Abb. 15.28 Energieniveaus der d-Orbitale in Ligandenfeldern unterschiedlicher Symmetrie. Zusammengeklammerte Orbitale sind energiegleich.

27. Elektronenüberschußverbindungen

Eine Anzahl interessanter chemischer Verbindungen hat offensichtlich »zu viele Elektronen«; wenn wir versuchen, die üblichen Strukturen mit Elektronenpaaren als Bindungen aufzuzeichnen, dann bleiben stets Elektronen übrig. Ein bekanntes Beispiel ist das Ion I_3^- , das für die braune Färbung der Jodtinktur verantwortlich ist. Sowohl das I_2 als auch das I^- haben ganz aufgefüllte Valenzorbitale, und dennoch vereinigen sie sich begierig unter Bildung des komplexen Ions I_3^- . Eine befriedigende Lösung dieses Problems liefert uns eine einfache *MO*-Betrachtung. Zunächst wollen wir von jedem der drei Iodatome ein p_x -Atomorbital herausgreifen; die drei Orbitale bezeichnen wir mit p'_x , p''_x und p'''_x . Durch Linearkombination dieser drei *AO* erhalten wir drei *MO* vom σ -Typ:

$$\sigma_1 = p'_x + (p''_x + p'''_x)$$

$$\sigma_N = p''_x - p'''_x$$

$$\sigma_2^* = p'_x - (p''_x + p'''_x)$$

Eine bildliche Darstellung dieser Orbitale bringt Abb. 15.29. Das σ_1 -Orbital ist bindend, σ_2^* ist antibindend; σ_N ist ein nichtbindendes Orbital, da es das Zentralatom nicht mit einschließt und sich die *AO* deutlich voneinander unterscheiden. Die drei I-Atome liefern uns aus den 5s- und 5p-Niveaus insgesamt $3 \cdot 7 = 21$ Valenzelektronen; zusätzlich haben wir noch das Elektron aus dem einfach negativ geladenen I_3^- . Wir bringen nun sechs Elektronen in die drei 5s-Orbitale und zwölf Elektronen in die $2p_y$ - und $3p_z$ -Orbitale. Es bleiben nun vier Elektronen übrig, von denen zwei in das bindende Orbital σ_1 und zwei in das nichtbindende

Konfiguration	Knoten-eigenschaften	Energie-niveau
$\sigma_2^* = p'_x - (p''_x + p'''_x)$		σ_2^* —
$\sigma_N = p'_x - p''_x$		σ_N
$\sigma_1 = p'_x + (p''_x + p'''_x)$		σ_1

Abb. 15.29 Axiale Molekelorbitale für das Triiodidion, I_3^- . Ein Elektronenpaar geht in das bindende σ_1 -Orbital und ein weiteres Paar in das nichtbindende Orbital σ_N . Das antibindende Orbital σ_2^* ist leer. (Nach G. C. Pimentel und R. D. Spratley, *Chemical bonding clarified through quantum mechanics*, Holden-Day, San Francisco 1969.)

Orbital σ_N gehen. Das Resultat dieser Betrachtung ist, daß das I_3^- zwei Bindungen der Ordnung $1/2$ besitzt, es ist also eine stabile Molekel.

Das brillianteste Beispiel für Elektronenüberschußverbindungen sind die Edelgasverbindungen, von denen wir hier XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 betrachten wollen. Noch viele Jahre nach der Entdeckung der Edelgase gehörte es zum Glaubensbekenntnis der Chemiker, daß diese Gase keine chemischen Verbindungen eingehen können, und es war eine beliebte Prüfungsfrage, warum dies so sein müsse. In der Tat hat die heuristische Art des Chemieunterrichts, die Erreichung einer Edelgaskonfiguration als das höchste Ziel bei jeder Verbindungsbildung anzusehen, viel zu diesem unreflektierten Glauben beigetragen. Aufgrund theoretischer Überlegungen kam PAULING 1933 zu dem Schluß, daß Xenon eine Verbindung XeF_6 bilden müsse. Erst 1962 gelang es dann nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander HOPPE in Münster und CHERNICK am Argonne National Laboratory, Xenonfluoride durch elektrische Entladungen darzustellen.

Alle drei Xenonfluoride sind thermodynamisch stabil; die Energie der XeF-Bindung beträgt etwa 125 kJ/mol.

XeF_2 ist linear, XeF_4 bildet ein ebenes Quadrat mit dem Xenon im Zentrum, und XeF_6 besitzt wahrscheinlich nichtreguläre Oktaedersymmetrie. Die XeF_2 -Molekel läßt sich nach der MO-Methode wie das I_3^- beschreiben. Allerdings sind in diesem Falle die p-Orbitale nicht gleich; vielmehr stammen zwei vom F und eines vom Xe.

28. Die Wasserstoffbrückenbindung

Nach der klassischen Valenztheorie hat Wasserstoff die Wertigkeit 1 und kann nur eine kovalente Bindung ausbilden, indem es sein Orbital mit einem Elektronenpaar von antiparallelem Spin auffüllt. Dieselbe Wertigkeit war bei der Bildung des H^+ - oder H^- -Ions zu beobachten (Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons). In Wirklichkeit kann jedoch der Wasserstoff auch als Brückenatom auftreten und hat dann die formale Wertigkeit 2; wie wir wissen, hängt das organische Leben von der Fähigkeit des Wasserstoffatoms ab, als Brückenglied zwischen zwei anderen Atomen zu wirken.

Wenn man Natriumfluorid in wäßriger Flußsäure auflöst, bildet sich in der Hauptmenge nicht etwa das F^- -Ion, sondern das HF_2^- -Ion:



Dieses Anion bildet auch gut kristallisierte, stabile Salze ($NaHF_2$, KHF_2 usw.). Das $(F-H-F)^-$ ist linear und symmetrisch; der F-H-Abstand beträgt 0,113 nm (vergleichsweise im HF-Gas 0,092 nm). Es sind auch noch einige andere Dihydrogenhalogenid-Ionen bekannt; die Bindungen sind jedoch viel schwächer als beim HF_2^- .

Die Struktur des HF_2^- läßt sich nach der MO-Theorie analog der Struktur des

I_3^- diskutieren. Auch das HF_2^- ist eine typische Elektronenüberschußverbindung. Die σ -Molekelorbitale bilden sich aus dem 1s-Atomorbital des Wasserstoffs und den 2p-Orbitalen des Fluors:

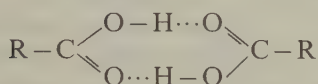
$$\sigma_1 = 1s_H + (2p'_{xF} + 2p''_{xF})$$

$$\sigma_N = 2p'_{xF} - 2p''_{xF}$$

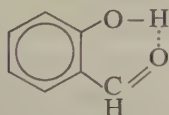
$$\sigma_2^* = 1s_H - (2p'_{xF} + 2p''_{xF})$$

Die vier Elektronen (je eins von den beiden H, eins vom F und eines von der negativen Ladung) werden im bindenden σ_1 - und im nichtbindenden σ_N -Orbital untergebracht.

Die Wasserstoffbindung im HF_2^- ist ungewöhnlich stark. Ein noch besser bekanntes Beispiel aus der organischen Chemie sind Carbonsäuren, die in folgender Weise dimerisieren:



Wegen der beiden Wasserstoffbrücken ist diese cyclische Struktur sehr stabil; bei der dimeren Ameisensäure hat jede der beiden Wasserstoffbindungen eine Energie von etwa 20 kJ/mol. Ganz allgemein können Wasserstoffbrücken zwischen elektronegativen Elementen von relativ kleinem Atomvolumen (N, O, F und in geringerem Maße auch Cl) auftreten. Man unterscheidet außerdem intermolekulare und intramolekulare Wasserstoffbindungen. Bekannte Beispiele für den letzteren Fall sind phenolische Verbindungen mit einer Carbonylfunktion (oder einer anderen stark elektronegativen Funktion) in o-Position:



Wasserstoffbrücken lassen sich allgemein an der starken Rotverschiebung der Streckschwingung der durch die Brücke gelockerten $-X-H\cdots$ -Bindung erkennen. So liegt $\nu(\text{OH})$ eines Alkohols in stark verdünnter Lösung (CCl_4 , CS_2) bei etwa 3600 cm^{-1} ; die entsprechende Schwingung beim reinen (assoziierten) Alkohol findet sich als breite Bande bei etwa 3300 cm^{-1} . Intramolekulare unterscheiden sich von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken dadurch, daß sie sich nicht durch den Einfluß von Lösemitteln sprengen lassen.

Wenn eine Molekel die Fähigkeit besitzt, mehrere Wasserstoffbrücken auszubilden, dann können sich dreidimensionale Strukturen ausbilden; wohl die bekanntesten Beispiele sind flüssiges Wasser und Eis. Wegen der Stärke der Wasserstoffbrücken haben derartige Strukturen eine beträchtliche Stabilität; die Molekeln werden also in bestimmten räumlichen Orientierungen festgehalten. Ein biologisch

16. Kapitel

Symmetrie und Gruppentheorie

*Tyger, Tyger burning bright
In the forests of the night.
What Immortal hand and eye
Dare frame thy fearful symmetry?*

WILLIAM BLAKE (1793)

Das Wort *Symmetrie* stammt aus dem Griechischen ($\sigma\upsilon\nu$ = gleich, $\tau\omicron$ $\mu\epsilon\tau\rho\omicron\nu$ = Maß) und bedeutet »das rechte Maß haben«. Der Begriff *Symmetrie* hat viel mit dem so unwissenschaftlichen Begriff *Schönheit* zu tun, und es ist nicht zuviel gesagt, daß der mathematische Formalismus des Symmetriebegriffs seine eigene Schönheit besitzt. Wir müssen uns hier mit einer schematischen Betrachtung anhand einiger anschaulicher Beispiele bescheiden; für eine eingehendere Beschäftigung mit Symmetrie und Gruppentheorie sei der Leser auf einige ausgezeichnete elementare Abhandlungen verwiesen*.

1. Symmetrioperationen und Symmetrieelemente

Die Symmetrieeigenschaften eines räumlichen Objekts (Molekel, Kristall) können durch *Symmetrie*-(Deck-)operationen beschrieben werden. Unter einer Symmetrioperation verstehen wir eine Abbildung, bei der jeder Punkt P des Raums so in einen anderen Raumpunkt P' übergeführt wird, daß die Länge jeder Strecke des Raums invariant bleibt und die räumliche Anordnung des Objekts vor und nach der Abbildung ununterscheidbar ist.

Wir wählen als Beispiel die NH_3 -Molekel, die sich als trigonale Pyramide darstellen läßt (Abb. 16.1a). Die drei Wasserstoffatome sitzen an den Ecken des gleichseitigen Basisdreiecks, das Stickstoffatom senkrecht über dem Schwerpunkt des Dreiecks. Dreht man die Molekel um eine durch N und den Schwerpunkt gehende Achse um 120° entgegen dem Uhrzeigersinn, so wechseln die H-Atome folgendermaßen ihre Plätze: $\text{H}_3 \rightarrow \text{H}_1$, $\text{H}_1 \rightarrow \text{H}_2$, $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$. Das N-Atom

* H. BURZLAFF, G. THIELE (Hrsg.), *Kristallographie* Bd. I: H. BURZLAFF, H. ZIMMERMANN, *Symmetriellehre*, G. Thieme, Stuttgart 1977.

K. MATHIAK, P. STINGL: *Gruppentheorie*, Vieweg/Akad. Verlagsges., Braunschweig/Frankfurt 1969;
H. W. STREITWOLF: *Gruppentheorie in der Festkörperphysik*, Akad. Verlagsges. Geest & Portig KG, Leipzig 1967.

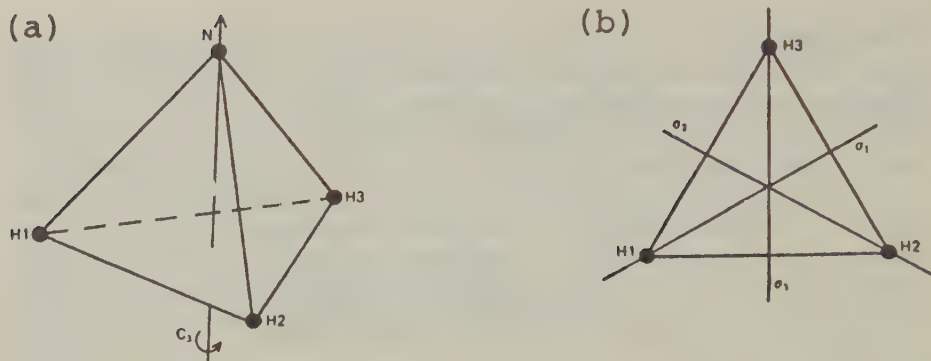


Abb. 16.1 Symmetrieelemente der NH_3 -Molekel. (a) C_3 -Achse. (b) Spiegelebenen. Diese stehen senkrecht auf dem gezeichneten Basisdreieck.

behält seine Lage bei. Der nach jeder Drehung erreichte Zustand ist vom Anfangszustand nicht zu unterscheiden, da die drei H-Atome gleichberechtigt sind. Bei dieser Operation werden weder Längen noch Winkel innerhalb der Molekel verändert; sie kann daher als eine Symmetrieeoperation aufgefaßt werden. Analoge Betrachtungen gelten für die in Abb. 16.1 b skizzierten Spiegelungen. Die Spiegelebenen stehen senkrecht zu dem Basisdreieck und enthalten jeweils eine Winkelhalbierende des Dreiecks. So wechseln bei der Spiegelung an der Ebene σ_1 die Atome H_2 und H_3 ihre Plätze, während H_1 und N unverändert bleiben.

Symmetrieeoperationen dürfen nicht mit den Symmetrieelementen verwechselt werden. Beim obigen Beispiel der NH_3 -Molekel gibt die Symmetrieeoperation C_3 die Vorschrift an, nach der die Drehung durchgeführt werden soll. Die Menge der Punkte, die bei dieser Symmetrieeoperation ihre Lage im Raum nicht ändern, bilden das Symmetrieelement »Drehachse«, das mit C_3 bezeichnet wird. Bei den Spiegelungen an σ_1 , σ_2 und σ_3 ist das jeweilige Symmetrieelement die Spiegelebene. Allgemein gilt: Ein Symmetrieelement ist die Menge der Punkte des abbildenden Raumes, an der die Symmetrieeoperation durchgeführt wird. Bei den nicht zusammengesetzten Symmetrieeoperationen (Tab. 16.1) ist das Symmetrieelement gleichbedeutend mit der Menge der Punkte, die beim Durchführen der Symmetrieeoperation raumfest bleiben. Bleibt bei der Durchführung einer Abbildung mindestens ein Punkt invariant (bei höheren Symmetrien: Gerade, Fläche), so nennt man diese Operation eine Punktsymmetrieeoperation. Bei Polymeren mit einer regulären Kettenkonformation oder bei Kristallgittern können zwei weitere Symmetrieeoperationen auftreten, die der Periodizität der Molekelkette oder des Gitters Rechnung tragen: die Schraubung (Translation + Drehung) und die Gleitspiegelung (Translation + Spiegelung). In Tab. 16.1 sind zunächst die vier einfachen Punktsymmetrieeoperationen Identität E , Spiegelung σ , Drehung C_n und Inversion i sowie die zusammengesetzten Punktsymmetrieeoperationen Drehspiegelung S_n , Gleitspiegelung $\bar{\sigma}$ und Schraubung \bar{C}_n mit den zugehörigen Symmetrieelementen aufgeführt. Abb. 16.2 verdeutlicht die in Tab. 16.1 aufgeführten Symmetrieeoperationen.

Symbol	Symmetrieoperation	Symmetrieelement
E	»Identitätsoperation«	Identität
C_n	Drehung um $2\pi/n$	n -zählige Drehachse
σ	Spiegelung	Spiegelebene
i	Inversion (Spiegelung am Inversionszentrum)	Inversionszentrum
S_n	Drehung um $2\pi/n$ mit anschließender Spiegelung	n -zählige Drehspiegelachse
$\bar{\sigma}$	Gleitspiegelung (Translation mit anschließender Spiegelung)	Gleitspiegelebene
\bar{C}_n	Schraubung (Translation mit anschließender Drehung um $2\pi/n$)	n -zählige Schraubenachse

Tab. 16.1 Elementare und zusammengesetzte Symmetrieoperationen mit den zugehörigen Symmetrieelementen.

Die Identitätsoperation wird aus formalen mathematischen Gründen eingeführt. Bei Anwendung der Identitätsoperation bleiben alle Punkte eines räumlichen Objekts ungeändert.

2. Kurze Einführung in die gruppentheoretischen Grundlagen

Verknüpft man die Symmetrieoperationen jenes Satzes von Operationen, der die Molekelsymmetrie vollständig beschreibt, so führt dies nicht zu neuen Symmetrieoperationen.

Um dies zu verstehen, führen wir zunächst die *Multiplikation von Symmetrieoperationen* ein:

Das Produkt $A \cdot B$ ist definiert als Folge von zwei Symmetrieoperationen, bei denen zunächst Operation B durchgeführt und auf das Ergebnis hernach Operation A angewandt wird.

Die Resultate von $A \cdot B$ und $B \cdot A$ können gleich sein (A und B kommutieren). Sehr häufig ist aber $A \cdot B \neq B \cdot A$ (Abb. 16.2).

Führen wir nun unter Zuhilfenahme der Abbildungen 16.1 und 16.2 an der NH_3 -Molekel die für sie möglichen Kombinationen von Symmetrieoperationen durch, so ergeben sich die in Tab. 16.2 gezeigten Produkte. Aus dieser *Multiplikationstafel* ist ersichtlich, daß das Produkt aus zwei Symmetrieoperationen A und B jeweils durch eine einzige, schon bekannte Symmetrieoperation ersetzt werden kann.

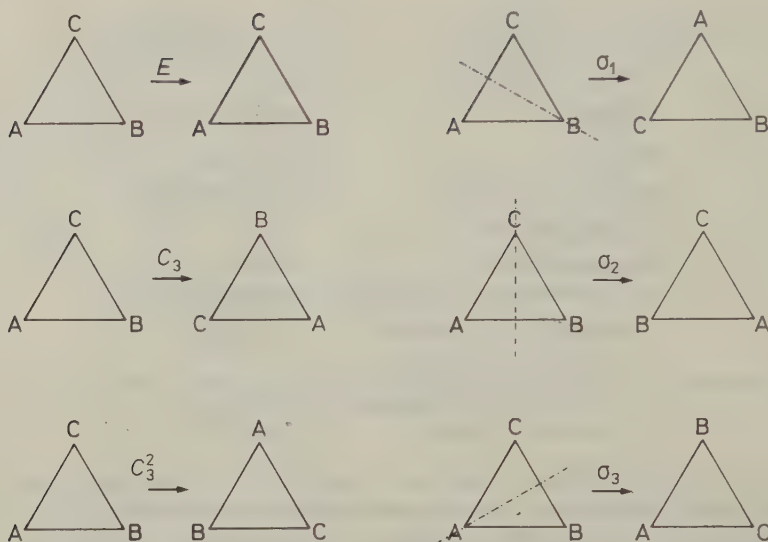


Abb. 16.2 Symmetrieoperationen am Beispiel des gleichseitigen Dreiecks ABC. Es ist $C_3 \cdot \sigma_2 \neq \sigma_2 \cdot C_3$ (vgl. Tab. 16.2).

Das Produkt aus zwei Drehungen kann durch eine Drehung, eine Spiegelung mit anschließender Drehung durch eine Spiegelung, eine Drehung mit anschließender Spiegelung durch eine Spiegelung, und zwei aufeinanderfolgende Spiegelungen durch eine Drehung ersetzt werden. Zugleich sehen wir, daß eine unterschiedliche Reihenfolge der Operationen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann. So läßt sich z.B. $\sigma_2 \cdot C_3$ bei Anwendung auf das Dreieck ABC durch σ_1 ersetzen, $C_3 \cdot \sigma_2$ dagegen durch σ_3 .

Die anhand dieses Beispiels gewonnene Aussage kann verallgemeinert werden. Jedes mögliche Produkt eines Satzes von Symmetrieoperationen ergibt wiederum eine Operation dieses Satzes. Wenn wir alle Symmetrieoperationen aufsuchen, die sich auf eine Molekel anwenden lassen, so bilden diese Symmetrieoperationen eine *Gruppe*. Allgemein können wir eine Gruppe von Symmetrieoperationen folgendermaßen definieren:

		Operation A					
		E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Operation B	E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
	C_3	C_3	C_3^2	E	σ_3	σ_1	σ_2
	C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
	σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3	C_3^2
	σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	C_3^2	E	C_3
	σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	C_3^2	E

Tab. 16.2 Multiplikationstafel für die Symmetriegruppe C_{3v} .

Durch Verknüpfung von zwei Operationen A und B aus einer beliebigen Menge G von Symmetrieoperationen erhält man eine weitere Operation C mit $A \cdot B = C$. (Die durch das Produkt $A \cdot B$ symbolisierte Operation wurde oben definiert.)

Ist nun die Operation C , die man bei der Verknüpfung zweier beliebiger Operationen der Menge erhält, selbst eine Operation dieser Menge, so bilden A , B und C unter den folgenden Voraussetzungen eine Gruppe:

1. Der Satz von Symmetrieoperationen enthält eine Identitätsoperation E , die mit jeder Operation ein kommutatives Produkt bildet:

$$E \cdot A = A \cdot E = A$$

2. Zu jeder Operation A gehört eine inverse Operation A^{-1} , die ebenfalls zu dem jeweiligen Satz gehört und folgende Bedingung erfüllt:

$$A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E.$$

3. Für die Operationen A , B und C gilt das Assoziativgesetz:

$(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$. Das Kommutativgesetz gilt jedoch in der Regel *nicht*: $A \cdot B \neq B \cdot A$.

Die Multiplikationstafel der Symmetrieoperationen (Tab. 16.2) zeigt am Beispiel der NH_3 -Molekel, daß diese Forderungen erfüllt sind. Die Menge der Symmetrieoperationen $G = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ bildet also eine Gruppe. Wenn bei der Durchführung aller Symmetrieoperationen mindestens ein Punkt der betrachteten Molekel invariant bleibt – in diesem Beispiel alle Punkte auf der Drehachse – wird die zugehörige Gruppe Punktgruppe genannt. Die Punktgruppe der NH_3 -Molekel wird mit C_{3v} bezeichnet; die Systematik dieser Bezeichnungsweise werden wir später kennenlernen. Aus den eine Gruppe darstellenden Symmetrieoperationen einer Molekel können wir oft bestimmte Operationen auswählen, die ihrerseits die Bedingungen einer Gruppe erfüllen. Diese Symmetrieoperationen werden in einer Untergruppe (Klasse) der ursprünglichen Gruppe zusammengefaßt. Der Multiplikationstafel der Tab. 16.2 können wir entnehmen, daß die Operationen E , C_3 und C_3^2 eine Untergruppe von C_{3v} bilden. Ein weiteres Beispiel für die Punktgruppe C_{3v} ist Methylchlorid. Dies ist, zusammen mit den Symmetrieelementen der Punktgruppe C_{3v} , in Abb. 16.3 dargestellt.

3. Molekulare Punktgruppen*

Für die Einteilung der molekularen Punktgruppen benutzen wir eine von SCHÖNFLIES stammende Symbolik. Eine andere, von Kristallographen bevorzugte Symbolik (nach HERMANN-MAUGUIN) werden wir im 21. Kapitel kennenlernen. Im folgenden sollen sämtliche Punktgruppen von Molekeln zusammengestellt werden. Dabei beginnen wir mit Molekeln, die neben der in allen Punktgruppen möglichen Identitätsoperation die geringste Zahl von Symmetrieeoperationen ermöglichen. Anschließend werden wir Molekeln mit höherer Symmetrie betrachten. Beispiele finden sich in Abb. 16.4.

Molekeln ohne Drehachse gehören zu den Punktgruppen

- C_1 : Diese Punktgruppe enthält neben der Identität E keine weiteren Symmetrieelemente. Beispiel: NH_4Cl .
- C_s : Einziges Symmetrieelement ist eine Spiegelebene. Beispiel: das (nicht-planare) OSF_2 .
- C_i : Einziges Symmetrieelement ist das Inversionszentrum i . Beispiel: $\text{ClBrHC}-\text{CHClBr}$ in der *trans*-Konformation.

Alle weiteren Punktgruppen beziehen sich auf Molekeln mit Drehachsen (*Rotationsgruppen*).

- C_n : Molekeln mit einer n -zähligen ($n \neq 1$) Drehachse als einzigem Symmetrieelement. Beispiele: H_2O_2 (C_2) und $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$ (C_3). Lineare Molekeln ohne Inversionszentrum gehören der Rotationsgruppe C_∞ an; sie besitzen außerdem unendlich viele Spiegelebenen, die sich in der Molekelachse schneiden ($C_{\infty v}$).
- S_n : Molekeln, die als Symmetrieelement lediglich eine Drehspiegelachse mit gerader Zähligkeit ($n = 2m$, beginnend mit $m = 2$) besitzen. Die Punktgruppe S_2 enthält neben der Identitätsoperation E nur die Inversion i ; es ist daher $S_2 \equiv C_i$.
- C_{nh} : Molekeln mit einer Drehachse der Zähligkeit $n > 1$ ($C_{1n} \equiv C_s$) und einer (horizontalen) Spiegelebene senkrecht dazu. (Die Bezeichnung »horizontal« ergibt sich dadurch, daß die Drehachse senkrecht stehend gedacht wird.) Die zwei $2n$ Symmetrieeoperationen ergeben sich aus denen der Rotationsgruppe C_n und deren Verknüpfung mit der Spiegelung σ_h ; $S_n = \sigma_h \cdot C_n$. Ist n geradzahlig, so enthält die Molekel wegen $S_2 \equiv i$ ein Inversionszentrum. Beispiele: Butadien und Glyoxal (beide in der ebenen *trans*-Konformation), C_{2h} . An diesen Molekeln können die folgenden einfachen Symmetrieeoperationen durchgeführt werden: Identitätsoperation

* Für ein eingehendes Studium sei empfohlen:

F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Interscience Publishers, New York - London, 2. Auflage 1971.

E , Drehung um 180° um eine Achse, die senkrecht zur Papierebene steht und durch den Schwerpunkt der Molekel geht, Spiegelung an der Ebene, die senkrecht zu dieser Achse steht und in der alle Atome der Molekel liegen, und schließlich Inversion am Schwerpunkt der Molekel, der zugleich Inversionszentrum ist.

C_{nv} : Molekeln mit einer Drehachse und n Spiegelebene(n), durch die zugleich die Drehachse läuft. Die Spiegelebene ist »vertikal«, da sie zugleich die Drehachse enthält; sie wird mit σ_v bezeichnet. Für den Fall $n > 2$ werden durch die Symmetrioperation C_n weitere äquivalente, vertikale Spiegelebenen erzeugt. Die Symmetrioperationen der Punktgruppe C_{nv} sind die Drehungen um die n -zählige Drehachse und die n Spiegelungen an den vertikalen Ebenen. Ist n geradzahlig, so wird zwischen zwei verschiedenen Typen von Spiegelebenen unterschieden; jede zweite Spiegelebene wird mit σ_v , die restlichen Spiegelebenen werden mit σ_d (diedrisch) bezeichnet. Beispiele: H_2CCl_2 (C_{2v}), NH_3 (C_{3v}). Zur Gruppe $C_{\infty v}$ gehören lineare Molekeln ohne Spiegelebene senkrecht zur Molekelachse (z. B. OCS); die Symmetrioperationen sind unendlich viele Drehungen um diese Achse und ebenso viele Spiegelungen an Ebenen, in denen die Molekelachse liegt.

D_n : Molekeln mit einer n -zähligen Drehachse (C_n , $n \geq 2$) und einer zweizähligen Drehachse senkrecht zur Hauptachse. Beispiel für D_3 : H_3C-CH_3 , wenn die CH_3 -Gruppen unter einem Winkel, der kein Vielfaches von $\pi/3$ sein darf, zueinander gestaffelt sind.

D_{nh} : Diese Punktgruppe enthält zusätzlich zu den Symmetrieelementen der Punktgruppe D_n eine Ebene σ_h senkrecht zur Hauptachse (horizontal). Durch Verknüpfung der Drehoperationen der Rotationsgruppe D_n mit den Spiegelungen σ_h ergeben sich n Drehspiegeloperationen S_n ($S_n = \sigma_h \cdot C_n$) und n Spiegelungen σ_v ($\sigma_v = C_2 \cdot \sigma_h$) zusätzlich zu den Operationen von D_n . Ist n gradzählig, so werden die n Spiegelebenen in $\frac{n}{2}$ Ebenen σ_v ent-

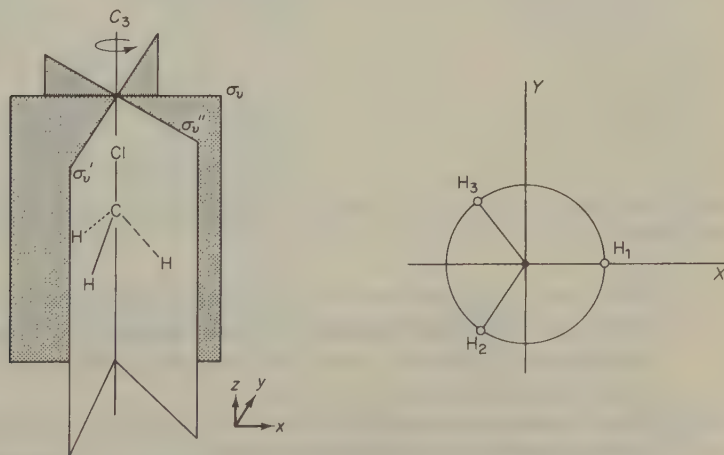


Abb. 16.3 Symmetrieelemente der Punktgruppe C_{3v} am Beispiel des Methylchlorids.

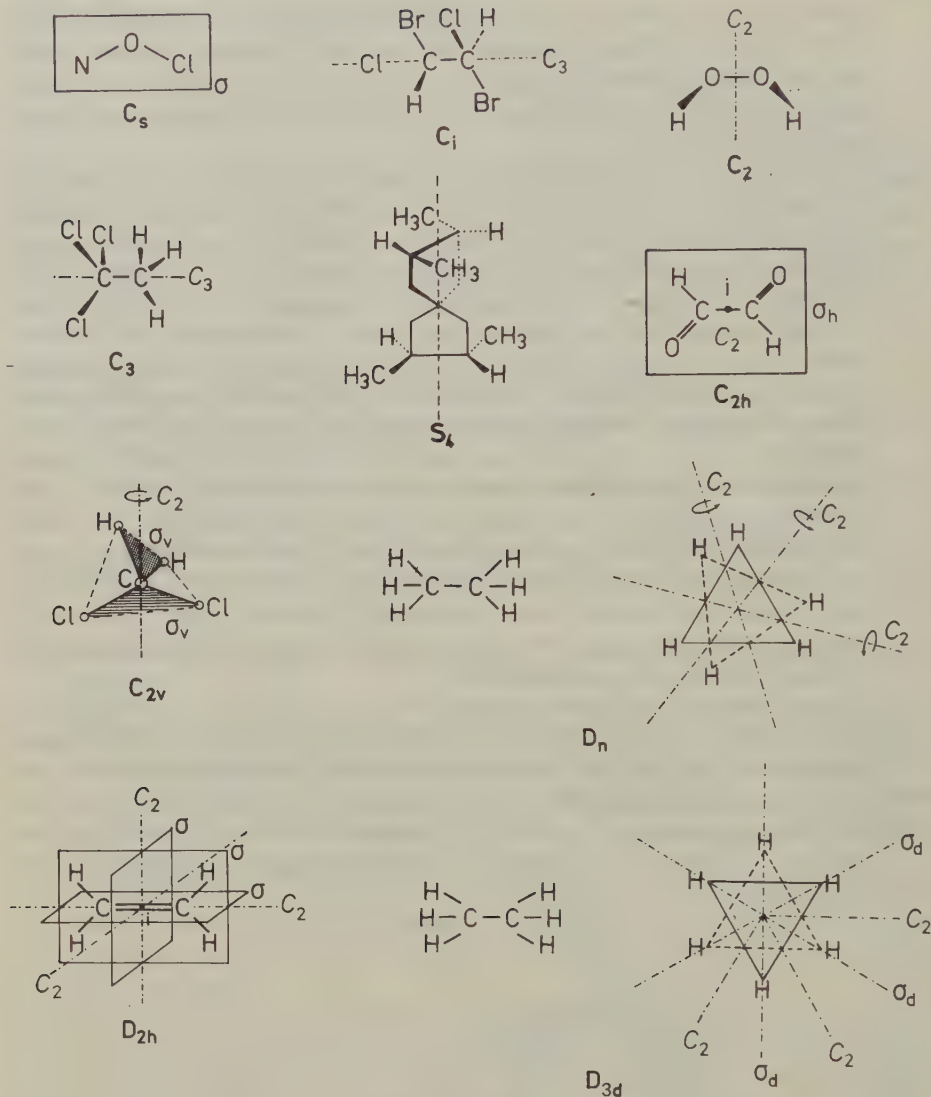


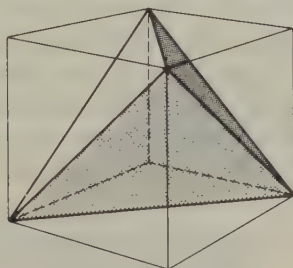
Abb. 16.4 Beispiele für die wichtigsten Punktgruppen nebst einigen zugehörigen Symmetrieelementen.

halten eine C_2 -Achse senkrecht zur Hauptachse) und in $\frac{n}{2}$ Ebenen σ_d (enthalten die Winkelhalbierenden zwischen zwei C_2 -Achsen senkrecht zur Hauptachse) unterteilt. Auch hier liegt bei geradem n wegen $S_2 \equiv i$ ein Inversionszentrum vor.

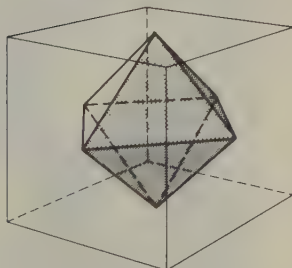
D_{nd} : Diese Punktgruppe enthält neben den Symmetrieelementen der Gruppe D_n n Spiegelungen σ_d an Ebenen, welche die C_n -Achse enthalten und den Winkel zwischen zwei benachbarten C_2 -Achsen halbieren. Durch Ver-

knüpfung von $C_2 \cdot \sigma_d = \sigma_n \cdot C_{2n} = S_{2n}$ ($C_2 \perp C_n$) werden zusätzlich noch n Drehspiegelungen S_{2n}^k ($k = 1, 3 \dots 2n - 1$) erzeugt. Bei dieser Punktgruppe liegt ein Inversionszentrum vor, wenn n eine ungerade Zahl ist. Beispiel für die Punktgruppe D_{3d} : H_3C-CH_3 , wenn die H-Atome der beiden CH_3 -Gruppen zueinander auf Lücke stehen.

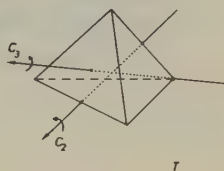
Als nächstes betrachten wir Molekeln, die mehr als eine Symmetrieachse mit einer Zähligkeit von $n > 2$ besitzen. Die wichtigsten dieser Punktgruppen sind jene, die sich vom gleichseitigen Tetraeder und vom regulären Oktaeder ableiten (Abb. 16.5a). Ihre reinen Rotationsgruppen – dies sind Gruppen von Operationen, die nur in Drehungen um Symmetrieachsen bestehen – werden mit **T** und **O** bezeichnet. Die Gruppe des regulären Oktaeders ist zugleich die des Würfels, da letztere dieselben Symmetrieelemente besitzt. Außerdem kann ein regulärer Oktaeder so in einen Würfel eingezeichnet werden, daß Flächen und Ecken des Würfels in bezug auf den Oktaeder äquivalent sind. **O** ist also die reine Rotationsgruppe des Würfels. Auch ein gleichseitiger Tetraeder kann in einen Würfel eingezeichnet werden. Die Ecken des Würfels sind nun jedoch nicht mehr äquivalent



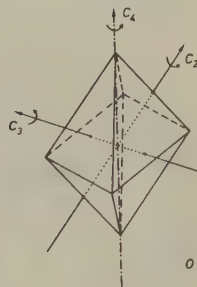
gleichseitiger Tetraeder
in einem Würfel



regulärer Oktaeder in
einem Würfel
(a)



T



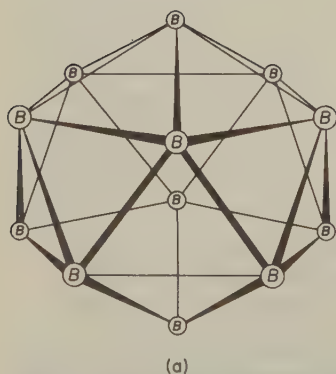
O

(b)

Abb. 16.5 (a) Geometrische Beziehungen des gleichseitigen Tetraeders und des regulären Oktaeders zum Würfel. (b) Drehachsen des gleichseitigen Tetraeders (Rotationsgruppe **T**) und des regulären Oktaeders (Rotationsgruppe **O**). (Wegen der besseren Anschaulichkeit wurde jeweils nur eine der C_n -Achsen eingezeichnet.)

(vier Würfecken sind zugleich Ecken des Tetraeders). Der gleichseitige Tetraeder hat also eine niedrigere Symmetrie als der Würfel; **T** muß eine Untergruppe von **O** sein. Abb. 16.5b zeigt die zu den Gruppen **T** und **O** gehörigen Drehachsen.

- T:** Symmetrieelemente sind die 4 dreizähligen und 3 zweizähligen Achsen des regulären Tetraeders, die 12 Drehsymmetrieeoperationen erlauben. Die 4 C_3 -Achsen dieser Rotationsgruppe gehen durch den Schwerpunkt und jeweils eine Ecke des Tetraeders. Die C_2 -Achsen laufen durch die Mitten der gegenüberliegenden Kanten des Tetraeders.
- O:** Die 3 vierzähligen, die 4 dreizähligen und die 6 zweizähligen Drehachsen bilden die Symmetrieelemente der Rotationsgruppe des regulären Oktaeders und ermöglichen 24 Drehsymmetrieeoperationen. Die C_4 -Achsen laufen durch die gegenüberliegenden Ecken, die C_3 -Achsen durch die Schwerpunkte der gegenüberliegenden Flächen und die C_2 -Achsen durch die Mitten der gegenüberliegenden Kanten des Oktaeders.
- T_d:** Die vollständige Symmetriegruppe des gleichseitigen Tetraeders besteht aus den Rotationselementen der Gruppe **T** sowie aus 6 Spiegelungen an σ_d und 6 vierzähligen Drehspiegelachsen S_4 . Zu dieser Punktgruppe gehören CH_4 , P_4 , CCl_4 und eine Anzahl von tetraedrisch gebauten komplexen Ionen.
- O_h:** Wenn wir der reinen Rotationsgruppe **O** alle 9 Spiegelebenen des Würfels hinzufügen, erhalten wir die wichtige Gruppe **O_h**. Beispiele hierfür sind die Molekel SF_6 , das Ion $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ und zahlreiche oktaedrische Koordinationsverbindungen. Die zur Gruppe **O_h** gehörenden Spiegelebenen ($3\sigma_h$, $6\sigma_d$) bedingen die zusätzlichen Symmetrieeoperationen $6S_4$, $8S_6$ und i .



(a)



(b)

Abb. 16.6 (a) Anordnung der Boratome im ikosaedrischen Ion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (Punktgruppe **I_h**). (b) Modell des $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -Ions.

Es gibt zwei weitere Polyeder, nämlich den regulären *Ikosaeder* und den regulären *Dodekaeder*. Beide Strukturen gehören zur Punktgruppe I_d . Bis heute sind nur wenige Molekeln bekannt, die zu dieser Symmetriegruppe gehören, ein Beispiel ist das ikosaedrische Ion $(B_{12}H_{12})^{2-}$ (Abb. 16.6).

4. Mathematische Beschreibung von Symmetrieeoperationen

Bei der Betrachtung ihrer Symmetrieeigenschaften haben wir Molekeln als starre Gebilde angesehen. Molekeln können aber schwingen, und bei diesen Schwingungen ändern sie ihre Symmetrie. In diesem und in Abschnitt 17-14 über Normalschwingungen soll die Gruppentheorie auf schwingende Molekeln angewandt werden.

Als Beispiel wählen wir eine vieratomige Molekel, deren Atome sich an den Ecken einer Pyramide mit gleichseitiger Grundfläche befinden (Abb. 16.7). Zunächst seien alle Atome starr miteinander verbunden und nicht fähig zu schwingen. Eine solche XY_3 -Molekel gehört der Punktgruppe C_{3v} an. Wir legen nun in jedes Atom den Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems und überlegen uns, was bei einer Drehung der Molekel um die eingezeichnete z-Achse mit diesen Koordinatensystemen geschieht.

Bei der Drehung eines kartesischen Koordinatensystems (x, y, z) lassen sich die alten Koordinaten in die neuen Koordinaten (x', y', z') mittels nachfolgender Gleichung transformieren:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{16.1}$$

Im Falle unserer Molekel drehen sich gleichzeitig alle vier Koordinatensysteme.

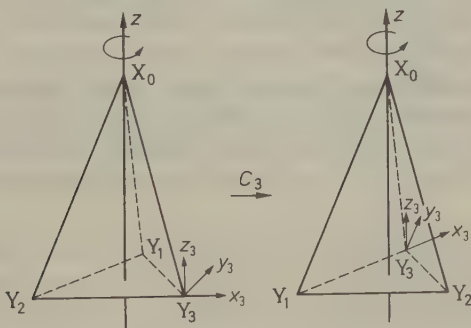


Abb. 16.7 Veränderungen an einer Pyramide mit gleichseitigem Dreieck als Basis (Beispiel: NH_3) bei der Symmetrieeoperation C_3 . (Die Indizierung der Atome X und Y bezieht sich auf die in [16.2] benutzte Kennzeichnung der Koordinaten.)

Hinzu kommt noch eine Bewegung des Atoms Y_1 in Richtung Y_2 , von Y_2 in Richtung Y_3 usw. (In der Mathematik gilt eine Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn als positiv.) Bei einer Drehung um den Winkel $\alpha = 120^\circ$ hat sich Y_1 gerade an die Stelle von Y_2 geschoben, Y_2 an die von Y_3 und Y_3 an die von Y_1 . Bei gleichartigen Atomen Y läßt sich dieser Zustand nicht von dem ursprünglichen unterscheiden. Wir haben also eine Symmetrieoperation (hier C_3) an der Molekel durchgeführt. Bei dieser Symmetrieoperation hat sich jedoch die Lage der fest mit den Atomen verbundenen Koordinatensysteme geändert, was für die spätere Betrachtung der Schwingungen der Molekel wichtig ist. Diese Änderung kann durch nachfolgende Gleichung beschrieben werden, die ganz allgemein angibt, nach welcher Transformationsmatrix R sich die alten Koordinaten bei einer Rotation um den Winkel α in die neuen Koordinaten transformieren lassen.

$$C_3 \cdot \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \\ x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A \\ 0 & A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \\ x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x'_0 \\ y'_0 \\ z'_0 \\ x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \\ x'_2 \\ y'_2 \\ z'_2 \end{pmatrix} \quad [16.2]$$

R

In der Abb. 16.8 wird die Wirkung der Symmetrieoperation C_3 [16.2] auf die Koordinatensysteme der XY_3 -Molekel veranschaulicht.

Durch sinngemäße Erweiterung der großen quadratischen Matrix R aus [16.2] kann eine analoge Matrix für alle echten Drehungen und die Identität einer Molekel aus N Atomen aufgestellt werden. Je Atom müssen drei Zeilen und drei Spalten in der Matrix R hinzugefügt werden, da A eine Matrix mit 3 Zeilen und 3 Spalten ist. Die Dimension von R ist gleich $3N \times 3N$. Diese Matrix nennt man die *Darstellung* R (engl.: *representation*) der Symmetrieoperation S .

In unserem Falle ist R aus [16.2] die Darstellung der Symmetrieoperation C_3 mit

$$A = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Für den Charakter der hier betrachteten Darstellung der *echten Drehungen* (*proper rotations*) und der Identität gilt grundsätzlich:

$$\chi(\mathbf{R}_S) = N_S(1 + 2\cos\alpha) \quad [16.3]$$

Hier kennzeichnet $\chi(\mathbf{R}_S)$ die *Spur* oder den *Charakter* der zu der entsprechenden Symmetrieoperation S gehörenden Matrix \mathbf{R} . N_S ist gleich der Anzahl derjenigen Atome, die bei der Ausführung der Symmetrieoperation S ihre Lage nicht ändern. In diesem Falle steht nämlich die Matrix \mathbf{A} gerade N_S -mal in der Hauptdiagonalen von \mathbf{R} .

Nun betrachten wir Spiegelungen der Molekel an Ebenen, in denen die z -Achse liegt (Abb. 16.8). Aus der Skizze ist ersichtlich, daß z. B. bei einer Spiegelung an einer Ebene, die die Punkte X_0, Y_1 und die z -Achse enthält, Y_2 und Y_3 ihre Plätze vertauschen. Gleichzeitig wechseln die x -Koordinaten jedes Koordinatensystems ihre Vorzeichen. Diese Spiegelung läßt sich mit der Transformationsmatrix \mathbf{B} charakterisieren:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{B} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad [16.4]$$

Damit erhalten wir für die Transformationsmatrix \mathbf{R} dieser Spiegelung der Molekel:

$$\sigma_{yz} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \\ x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{B} & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & \mathbf{B} & 0 & 0 \\ & & & 0 & 0 & \mathbf{B} \\ & & & 0 & 0 & \mathbf{B} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \\ x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x'_0 \\ y'_0 \\ z'_0 \\ x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \\ x'_3 \\ y'_3 \\ z'_3 \\ x'_2 \\ y'_2 \\ z'_2 \end{pmatrix} \quad [16.5]$$

Da die Spur der Matrix \mathbf{B} gleich 1 ist, ergibt sich für die Spur der Darstellung einer Spiegelung an einer Ebene immer

$$\chi(\mathbf{R}_S) = N_S \quad \text{für } S = \sigma \quad [16.6]$$

Es ist leicht einzusehen, daß auch hier eine sinngemäße Erweiterung dieser Transformationsmatrix auf andere Molekeln ohne Schwierigkeiten möglich ist. Dabei bleibt jedoch [16.6] bestehen, d. h.: Die Spur der entsprechenden Transformationsmatrix \mathbf{R} ist immer gleich der Anzahl der Atome, die ihre Lage bei der Spiegelung nicht ändern.

Die Spiegelung an einer Ebene ist ein Spezialfall der Drehspiegelung. Die der

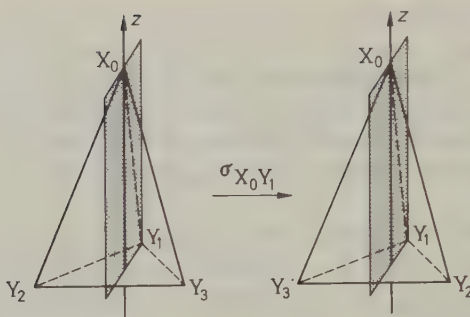


Abb. 16.8 Veränderungen an einer Pyramide mit gleichseitigem Dreieck als Basis bei einer Spiegelung.

Matrix A entsprechende Matrix C der Drehspiegelung lautet:

$$C = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [16.7]$$

In diesem Fall wird um die z -Achse gedreht und hernach an der x, y -Ebene gespiegelt. Die Spiegelung an einer horizontalen Ebene wird durch -1 in der 3. Zeile und 3. Spalte beschrieben, da nur die z -Komponente ihr Vorzeichen wechselt. Für Rotationen um die anderen Achsen und Spiegelungen an den anderen Ebenen muß die Matrix C entsprechend umgeschrieben werden. Die Spur der Transformationsmatrix für die gesamte zu betrachtende Molekel ergibt sich zu

$$\chi(R_S) = N_S(-1 + 2\cos \alpha) \quad [16.8]$$

Diese Gleichung gilt für alle *nicht echten Drehungen* (*improper rotations*) wie Spiegelungen an einer Ebene, Inversion und Drehspiegelung. Bei der Spiegelung an einer Ebene ist $\cos \alpha = 1$ wegen $\alpha = 0$. Somit ist [16.6] ein Spezialfall von [16.8].

Zusammenfassend erhalten wir für die Charaktere der Darstellungen der Symmetrioperationen folgende Gleichungen:

$$\chi(R_S) = N_S(1 + 2\cos \alpha) \quad \text{für } S = C_n, E \quad [16.3]$$

$$\chi(R_S) = N_S \quad \text{für } S = \sigma \quad [16.6]$$

$$\chi(R_S) = N_S(-1 + 2\cos \alpha) \quad \text{für } S = S_n, i \quad [16.8]$$

In unserem Beispiel der Punktgruppe C_{3v} ergibt sich für die Charaktere der Darstellungen der einzelnen Symmetrioperationen S bezüglich der ruhenden Molekel folgende reduzible Darstellung Γ :

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
Γ	12	0	2

[16.9]

Diese reduzierbare Darstellung Γ ist die Gesamtheit der Spuren $\chi(R_s)$ der zu den Symmetrieoperationen S der Punktgruppe gehörenden Transformationsmatrizen R_s . Gruppentheoretische Überlegungen zeigen, daß durch eine Ähnlichkeitstransformation die reduzierbaren Matrixdarstellungen R_s der einzelnen Symmetrieoperationen und damit auch die reduzierbaren Darstellungen Γ der Punktgruppen in irreduzierbare Darstellungen zerlegt werden können. Werden als Basis für die Darstellung schon die Normalkoordinaten benutzt (17-14), so sind alle Darstellungen von vornherein irreduzibel. Bei der Ähnlichkeitstransformation werden die ursprünglichen Transformationsmatrizen (z. B. Matrix R aus [16.2]) in Blockdiagonalmatrizen überführt, bei denen nur noch in der Hauptdiagonalen je nach Entartung (mehrfache Eigenwerte) ein- oder mehrdimensionale, von null verschiedene Untermatrizen stehen. Diese Untermatrizen werden wiederum durch ihre Spuren $\chi_i(S)$ charakterisiert. Da es sich um Ähnlichkeitstransformationen handelt, ist die Spur $\chi(R)$ der eine Symmetrieoperation S beschreibenden Transformationsmatrix R_s (reduzierbare Matrixdarstellung) gleich der Summe der Spuren der entsprechenden irreduzierbaren Untermatrizen:

$$\chi(R_s) = \sum_{i=1}^k g_i n_i \chi_i(S) \quad [16.10]$$

Hierbei wird über die Zahl k der Klassen der Punktgruppe summiert, da die Zahl der verschiedenen, unabhängigen irreduzierbaren Darstellungen Γ_i einer Punktgruppe gleich der Zahl ihrer Klassen ist. Der Faktor g_i berücksichtigt die Dimension der irreduzierbaren Untermatrizen.

Bei Nichtentartung gilt $g_i = 1$, bei zweifacher Entartung $g_i = 2$ und bei x -facher Entartung $g_i = x$. Zusammenfassend erhalten wir:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^k g_i n_i \Gamma_i \quad [16.11]$$

In der irreduzierbaren Darstellung Γ_i werden also die Spuren der Untermatrizen zusammengefaßt, die das Transformationsverhalten eines bestimmten Satzes von Koordinaten bezüglich aller zur Punktgruppe gehörenden Symmetrieoperationen beschreiben. n_i gibt an, wie oft die irreduzierbare Darstellung Γ_i in der irreduzierbaren Darstellung Γ auftritt. Die Summe aller n_i ist gleich der Zahl $3N$ der Freiheitsgrade. In der Charaktertafel sind die Spuren $\chi(R_s)$ der unabhängigen irreduzierbaren Matrixdarstellungen, die das Symmetrieverhalten einer Klasse von Symmetrieoperationen charakterisieren, untereinander aufgeführt. In der i -ten Zeile stehen die zu der i -ten irreduzierbaren Darstellung Γ_i der Punktgruppe gehörenden Charaktere $\chi_i(S)$ der einzelnen Symmetrieoperationen (Symmetrieklassen), die das Ver-

halten der zugehörigen Koordinaten bei Anwendung der entsprechenden Symmetrioperation angeben. Als Beispiel betrachten wir wiederum NH_3 (C_{3v}); die zugehörige Charaktertafel zeigt Tab. 16.4.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	n_i
$\Gamma_1 = A_1$	1	1	1	3
$\Gamma_2 = A_2$	1	1	-1	1
$\Gamma_3 = E$	2	-1	0	2 · 4
Γ	12	0	2	

Tab. 16.4 Charaktertafel der Punktgruppe C_{3v} .

In der letzten Spalte dieser Tabelle finden wir die für NH_3 gültigen n_i . Mit [16.10] erhalten wir für den Charakter $\chi(\mathbf{R}_S)$ die reduzierte Darstellung

$$\chi(\mathbf{R}_S) = 1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 4 \cdot 0 = 2 \quad [16.12]$$

Die irreduziblen Darstellungen Γ_i werden in der Spektroskopie *Rassen* genannt und bei Nichtentartung mit A (symmetrisch zur Hauptdrehachse) oder B (antisymmetrisch zur Hauptdrehachse) bezeichnet. Zweifach, dreifach, vierfach ... entartete Rassen bezeichnet man mit $E, F, G \dots$ Symmetrie oder Antisymmetrie zu weiteren Symmetrieelementen wird durch die folgenden Indizes angezeigt:

- g oder u: symmetrisch oder antisymmetrisch zum Inversionszentrum
 ' oder '': symmetrisch oder antisymmetrisch zu σ_h
 + oder -: symmetrisch oder antisymmetrisch zu σ_v bei $\text{C}_{\infty v}$ und $\text{D}_{\infty v}$

Auf Schwingungen bezogen bedeutet A_g die gemeinsame Rasse aller zur Hauptachse und zum Inversionszentrum symmetrischen Normalschwingungen, beim Benzol z.B. die zentralsymmetrische Valenzschwingung aller Wasserstoffatome und die ebensolche Schwingung des Ringes, beim Ethen die zentralsymmetrische Valenzschwingung der H-Atome und die Valenzschwingung der beiden C-Atome. Zur Rasse E gehören unterschiedliche Schwingungen wie die Knickschwingung der CO_2 -Molekel und die antisymmetrische Streckschwingung des NO_3^- , zur Rasse F die antisymmetrischen Valenz- und Deformationsschwingungen tetraedrischer XY_4 -Molekeln. Wenn ein und dieselbe Molekel mehrere Normalschwingungen in einer Rasse besitzt, werden diese indiziert: $A_g^1, A_g^2 \dots$

Die Zahl n_i ([16.11]) gibt an, wie oft eine Rasse (irreduzible Darstellung) in der Gesamtheit der Rassen vertreten ist. Es gilt:

$$n_i = \frac{g_i}{h} \sum_S \chi(\mathbf{R}_S) \chi_i(S) \quad [16.13]$$

Die Summation ist über alle h Symmetrieoperationen der Punktgruppe durchzuführen. Mit [16.13] läßt sich die letzte Spalte der Tab. 16.4 berechnen.

Zur Untersuchung der Schwingungen einer Molekel – dazu gehören formal auch die Translationen und Rotationen der Molekel als Ganzes (*uneigentliche Schwingungen*) – muß die Wirkung der Symmetrieoperationen auf die durch die Schwingungen verzerrte Molekel betrachtet werden (17-14, Normalschwingungen; 17-15, Molekelsymmetrie und Normalschwingungen).

17. Kapitel

Molekelspektroskopie

Do not all fix'd Bodies when heated beyond a certain degree, emit Light and shine, and is not this Emission performed by the vibrating Motions of their parts? ... As for instance; sea Water in a raging Storm; Quicksilver agitated in vacuo; the Back of a cat, or Neck of a Horse obliquely struck or rubbed in a dark place; Wood, Flesh and Fish while they putrefy; Vapours arising from putrefy'd Waters, usually called Ignis Fatui; stacks of moist Hay or Corn growing hot by fermentation; Glow-worms and the Eyes of some Animals by vital motions; The vulgar Phosphorus agitated by the attrition of any Body, or by the acid Particles of the Air; Ambar and some Diamonds by striking, pressing or rubbing them; Iron hammer'd very nimbly till it become so hot as to kindle Sulphur thrown upon it; the Axle trees of Chariots taking fire by the rapid rotation of the Wheels; and some Liquors mix'd with one another whose Particles come together with an Impetus, as Oil of Vitriol distilled from its weight of Nitre, and then mix'd with twice its weight of Oil of Aniseeds.

ISAAC NEWTON

Opticks, or A Treatise of the Reflections, Refractions, Inflections and Colours of Light, 2nd ed. (1718) Query 8.

In der Spektroskopie werden die frequenzabhängigen Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie untersucht. Aus der Frequenz ν der absorbierten, emittierten oder gestreuten Strahlung können wir mit Hilfe der Beziehung $\Delta E = h\nu$ Rückschlüsse auf die Energieniveaus in Atomen und Molekeln ziehen. Die quantenmechanische Deutung der Energieniveaus erlaubt weitgehende Aussagen über die Struktur der Molekeln oder Kristalle, von denen die Spektren stammen.

Die Spektroskopie ist auch in einem anderen Zusammenhang von großem Interesse für den Chemiker. Sie stellt nämlich die Grundlage für das Gebiet der Photochemie (Kapitel 18) dar, also für das Studium chemischer Reaktionen, die durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung ausgelöst werden. Große Bedeutung hat die Spektroskopie auch im Zusammenhang mit der Untersuchung der Kinetik sehr schneller Reaktionen gewonnen (Blitzlicht- und Pulsradiolyse, Temperatursprungmethode). Spektroskopische Messungen können nicht nur zur Gewinnung kinetischer Daten, sondern auch zur Identifizierung kurzlebiger Spezies dienen.

1. Molekelspektren

Unter einem *Spektrum* im engeren Sinne wollen wir die zweidimensionale Darstellung des Absorptions-, Emissions- oder Streuverhaltens von Materie in Abhängigkeit von einer Eigenschaft (λ , ν) der mit der Materie in Wechselwirkung stehenden Strahlung verstehen. Im weiteren Sinne wird die Bezeichnung »*Spektrum*« auch für die zweidimensionale Darstellung anderer atomarer oder molekularer Eigenschaften in Abhängigkeit von irgendwelchen Parametern verstanden (Kernresonanzspektroskopie, Streuneutronenspektroskopie, Massenspektrometrie usw.). Unter einem *Molekelspektrum* im engeren Sinne wollen wir das Absorptions-, Emissions- oder Streuverhalten molekularer Stoffe gegenüber elektronenmagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen etwa 10 mm (Mikrowellen) und 100 nm (Vakuumultraviolett) verstehen. Im weiteren Sinne kann man auch die Streuneutronenspektroskopie (als Schwester der Raman-spektroskopie), die Kern- und Elektronenspinresonanzspektroskopie und die neuerdings ins Blickfeld gerückte Photoelektronen* und die verwandte Rumpfelektronenanregungs-Spektroskopie** als molekelspektroskopische Methoden verstehen. Tab. 17.1 zeigt die wichtigsten Methoden der Molekelspektroskopie.

Atomspektren bestehen, wenn man vom Ionisationskontinuum absieht, aus scharfen Linien. Wegen der großen Zahl quantenmechanisch möglicher Übergänge bestehen *Molekelspektren* aus *Banden*, welche sich aus dichtgepackten Linien zusammensetzen, die zu Übergängen verschiedener Wahrscheinlichkeit gehören. Diese Linienstruktur läßt sich in bestimmten Fällen, insbesondere bei Gasen, mit Spektrometern hohen Auflösungsvermögens erkennen. Die den Atomspektren zugrunde liegenden Energieniveaus repräsentieren die verschiedenen erlaubten Zustände der Orbitalelektronen. Ebenso kann in einer Molekel die Absorption oder Emission von Energie mit Übergängen zwischen verschiedenen elektronischen Energieniveaus verknüpft sein (Spektren im *UV* und im sichtbaren Bereich). Solche Niveaus hängen mit den verschiedenen Molekelorbitalen zusammen, die wir in 15-11 diskutiert haben. Eine Molekel kann ihren Energiezustand jedoch auch noch auf zwei andere Weisen ändern, die bei Atomen nicht möglich sind: durch Änderungen im Schwingungs- und im Rotationszustand. Diese inneren Energien sind wie die Elektronenenergie gequantelt; die Molekel kann also nur in bestimmten Schwingungs- und Rotationsniveaus existieren.

In der Theorie der Molekelspektren ist es üblich, die Energie einer Molekel in guter Annäherung als die Summe aus elektronischer, Schwingungs- und Rotationsenergie zu betrachten:

$$E = E_{\text{elektron}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad [17.1]$$

Diese Auftrennung der Gesamtenergie in drei verschiedene Kategorien ist nicht ganz gerechtfertigt. Die Aufführung der Elektronenenergie in einem besonderen Term beruht im wesentlichen auf der BORN-OPPENHEIMER-Approximation, die wir

* G. HOHLNEICHER, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 78 (1974) 1125; C. N. R. RAO, P. K. BASU, M. S. HEDGE, *Appl. Spectrosc. Rev.* 15 (1979) 1

** W. H. E. SCHWARZ, *ibid.* 1207

Art der Spektro- skopie	Wellenlänge	Frequenz	Wellenzahl	Energie	Art der Molekelenergie	Informationen aus dem Spektrum
	λ/nm	ν/s^{-1}	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	kJ/mol		
Mikrowellen	$3 \cdot 10^8 \dots 3 \cdot 10^6$	$10^9 \dots 10^{11}$	0,03 ... 3	$4 \cdot 10^{-4} \dots 4 \cdot 10^{-2}$	Rotationen schwerer Molekeln	Atomabstände, Dipolmomente, nukleare Wechsel- wirkungen
Raman	$3 \cdot 10^6 \dots 2,5 \cdot 10^3$	$10^{11} \dots 1,2 \cdot 10^{14}$	3 ... 4000	$4 \cdot 10^{-2} \dots 53$	Rotationen und Schwingungen von Molekeln	Atomabstände, Kraftkonstanten, Ordnungszustände in Polymeren, Kristallparameter, molek. Ladungs- verteilungen
Fernes IR	$3 \cdot 10^6 \dots 3 \cdot 10^4$	$10^{11} \dots 10^{13}$	3 ... 300	$4 \cdot 10^{-2} \dots 4$		
Mittleres IR	$3 \cdot 10^4 \dots 2,5 \cdot 10^3$	$10^{13} \dots 1,2 \cdot 10^{14}$	300 ... 4000	4 ... 53		
Nahes IR	$2,5 \cdot 10^3 \dots 10^3$	$1,2 \cdot 10^{14} \dots 3 \cdot 10^{14}$	4000 ... 10^4	53 ... 120	Ober- schwingungen	Anharmonizitäts- konstanten
Sichtbarer Bereich, UV	600 ... 30	$5 \cdot 10^{14} \dots 10^{16}$	$1,67 \cdot 10^4 \dots 3 \cdot 10^5$	200 ... 4000	Elektronen- übergänge	Dissoziations- energien

Tab. 17.1 Molekelspektren im Bereich der elektromagnetischen Strahlung.

in 15-3 diskutiert hatten. Rotations- und Schwingungsenergien können nicht streng voneinander getrennt werden, weil die Atome in einer schnellrotierenden Molekel durch die Zentrifugalkräfte auseinandergetrieben werden. Hierdurch werden sowohl die Schwingungsamplituden als auch die Schwingungsenergien beeinflusst. Dennoch genügt die Näherungsbeziehung [17.1] zur Erklärung vieler Besonderheiten der Molekelspektren.

Die Energiesprünge zwischen den Elektronenniveaus sind gewöhnlich sehr viel größer als die zwischen den Schwingungsniveaus; diese sind wiederum in den meisten Fällen viel größer als die Differenz zwischen den Rotationsniveaus. Man kann also einen Schwingungszustand nicht anregen, ohne zu gleicher Zeit auch Rotationszustände anzuregen. Ebenso kann man keinen Elektronenübergang anregen, ohne zugleich auch Schwingungs- und (bei freien Molekeln) Rotationsvorgänge anzuregen. Nur reine Rotationszustände sind frei von anderen Energieanteilen. Auf diese Weise entsteht ein recht kompliziertes Energiediagramm; Abb. 17.1

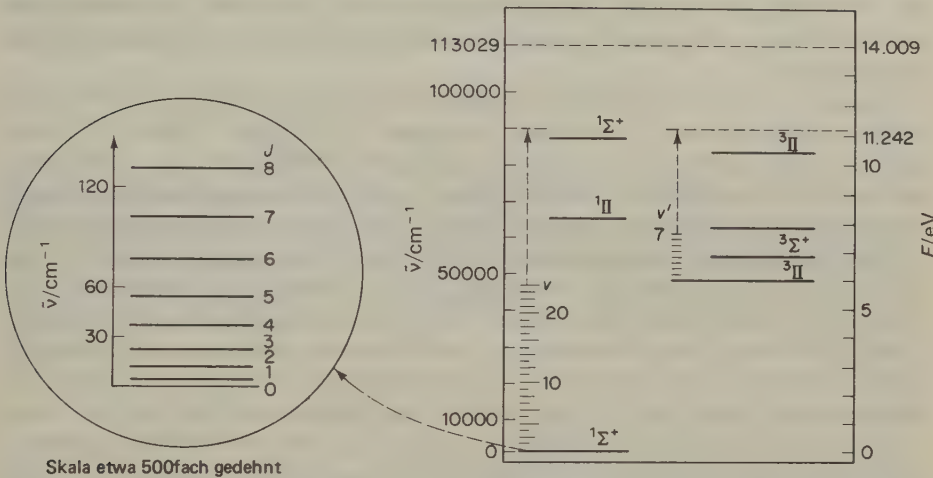


Abb. 17.1 Diagramm der Energieniveaus der CO-Molekel. Es werden mehrere elektronische Singulett- und Triplettzustände gezeigt, desgleichen die Schwingungsniveaus, die jeweils mit dem niedrigsten Singulett- und Triplettzustand verknüpft sind. Diese Serie von Energieniveaus setzt sich in Wirklichkeit nach immer höheren Energien fort, bis die Molekel bei einem Energieniveau von 11,242 eV in ein C- und ein O-Atom zerfällt, beide im ³P-Zustand. Die Ionisationsenergie (CO → CO⁺ + e⁻) liegt noch höher als die Dissoziationsenergie, nämlich bei 14,009 eV. Das linke Diagramm stellt, mit gedehnter Energieskala, die mit dem niedrigsten (v = 0) Schwingungsniveau verknüpften Rotationszustände dar.

zeigt als Beispiel mehrere elektronische Energieniveaus der CO-Molekel, zusammen mit den überlagerten Schwingungs- und Rotationsniveaus (letztere im linken Diagramm). Das Symbol 1Σ⁺ bezeichnet den Grund-(Singulett-)Zustand des σ-Elektrons des CO. Analog bedeutet das Symbol 3Π einen Triplettzustand des π-Elektrons. Die verschiedenen Schwingungszustände v werden arabisch nummeriert. Zu jedem Elektronenniveau gehört ein Satz von Schwingungsniveaus; zu

jedem Schwingungsniveau gehört wiederum ein Satz von Rotationsniveaus. Die Rotationsstruktur der Schwingungsspektren flüssiger oder fester Stoffe läßt sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht auflösen.

Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenniveaus führen zu Spektren im sichtbaren oder *UV*-Gebiet (*Elektronenspektren*). Übergänge zwischen Schwingungsniveaus desselben Elektronenzustandes sind für die Spektren im nahen und mittleren Infrarot verantwortlich (*Rotationsschwingungsspektren*). Absorptionen bei kürzeren Wellen als etwa $2,5\ \mu\text{m}$ ($> 4000\ \text{cm}^{-1}$) stammen von Oberschwingungen (Übergänge vom Grundzustand zu höheren Schwingungsniveaus). Die Rotationen gasförmiger Molekeln führen zu Spektren im langwelligen *IR* und im Mikrowellenbereich (*reine Rotationsspektren*). Bei diesen Angaben müssen wir uns darüber im klaren sein, daß keine säuberliche Trennung der Spektralbereiche und der zugehörigen Molekelzustände existiert. Im nahen *IR* können sowohl energiearme Elektronenübergänge als auch höhere Oberschwingungen auftreten. Im mittleren *IR* finden sich neben Grundsicherungen auch Obertöne, im langwelligen *IR* (in weiteren Bereich von $100\ \mu\text{m}$) können sowohl Biege- und Torsionsschwingungen schwerer Atomgruppierungen als auch reine Rotationen leichterer Molekeln auftreten.

Interessant ist der Zusammenhang zwischen Strahlungsenergie, die ein System aufgenommen hat, und chemischen Vorgängen. Im Kapitel 9 über chemische Kinetik betrachteten wir nur thermisch aktivierte Reaktionen, das sind solche, bei denen die reagierenden Molekeln die notwendige Aktivierungsenergie aus der statistisch fluktuierenden kinetischen Energie des Systems gewannen. Im Kapitel 12 über Elektrodenvorgänge lernten wir, daß die Aktivierungsenergie auch durch elektrische Arbeit, insbesondere durch die Wirkung elektrischer Felder auf Ionen, aufgebracht werden kann. Ein dritter Weg, eine gewisse Population aktivierter Molekeln in einem System zu erzeugen, ist die Resonanzabsorption elektromagnetischer Strahlung: Jedes absorbierte Photon kann einer Molekel auf den »Aktivierungsberg« helfen ($h\nu \geq E_0$; vgl. 9-35). Das Studium der durch »Licht« hervorgerufenen chemischen Reaktionen ist Gegenstand der Photochemie; Licht sei hier Ultraviolette, sichtbare oder infrarote Strahlung ($1000 \dots 100\ \text{nm}$, $10 \dots 1\ \text{eV}$, $900 \dots 90\ \text{kJ mol}^{-1}$). Die Energie besonders von *UV*-Quanten liegt im Bereich der Energie chemischer Bindungen; wenn also die Absorptionsbedingungen erfüllt sind, können chemische Reaktionen eintreten.

2. Lichtabsorption

Licht kann bei der Wechselwirkung mit Materie reflektiert, durchgelassen, gebrochen und gestreut oder absorbiert werden. Beim Phänomen der Absorption wissen wir aus Erfahrung, daß es z. B. stark und schwach absorbierende Sonnenbrillen gibt und daß der Bruchteil des absorbierten Lichtes mit der Dicke des absorbierenden Mediums zunimmt.

Die absorbierende Schicht denken wir uns senkrecht zum einfallenden Licht in parallele Scheiben geschnitten, jede von der Dicke db . Nach BOUGUER und LAMBERT gilt für die Abnahme der Lichtintensität I in einer solchen Scheibe:

$$\frac{-dI}{I} = \alpha db \quad \text{oder} \quad -\frac{dI}{db} = \alpha I \quad [17.2]$$

In Worten sagt dieses Gesetz, daß die auf einer Wegstrecke db absorbierte Lichtmenge dI proportional der jeweiligen Lichtintensität I ist. Den Proportionalitätsfaktor α nennt man den (natürlichen) Absorptionskoeffizienten. Wenn die Lichtintensität beim Eintritt ins Medium ($b = 0$) I_0 ist, erhalten wir durch Integration innerhalb dieser Grenzen:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T = -\alpha b \quad \text{oder} \quad I = I_0 e^{-\alpha b} \quad [17.3]$$

Hierin ist $T = I/I_0$ die *Lichtdurchlässigkeit (Transmission)* der Schicht. In dekadischen Logarithmen lautet diese Beziehung:

$$\log \frac{I}{I_0} = \log T = -a'b \quad [17.4]$$

Hierin ist a' der (lineare) *Absorptionskoeffizient*.

Im Jahre 1852 untersuchte BEER Lösungen absorbierender Stoffe in lichtdurchlässigen Lösemitteln und fand, daß der Koeffizient a' in den meisten Fällen proportional der Konzentration c an absorbierendem Stoff ist. Demnach lautet das BEERSche Gesetz:

$$\log \frac{I}{I_0} = -abc \quad [17.5]$$

Hierin ist c die molare Konzentration und a der *molare Absorptionskoeffizient*. Diese Absorptionsgesetze bilden die Grundlage für viele spektrophotometrische Analysemethoden. Sie gelten streng nur für monochromatisches Licht. Bei der Nachprüfung des BEERSchen Gesetzes findet man außerdem häufig, daß die *Absorbanz** $\log \frac{I_0}{I}$ eine nichtlineare Funktion der Konzentration ist. Dies ist auf die mit zunehmender Konzentration stärker werdende Wechselwirkung zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes zurückzuführen, die in besonderen Fällen (Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken) zur Assoziation führen kann. Die zur Messung von I_0 , also der ursprünglichen Lichtintensität, verwendeten Vorrichtungen nennt man *Aktinometer*. Die *Aktinometrie* ist eine notwendige Voraussetzung für quantitative Absorptionsmessungen und für die quantitative Unter-

* Besser bekannt unter der Bezeichnung *Extinktion* oder *optische Dichte*; s. jedoch N.N., *Anal. Chem.* **42** (1970) 1878; K.D. MIELENZ, *ibid.* **48** (1976) 1093f.; L. MAY, *Appl. Spectr.* **27** (1973) 419f.

suchung photochemischer Reaktionen. Ein häufig verwendetes Aktinometer ist das Thermoelement oder die Thermosäule. Letztere besteht aus einer Anzahl von Thermoelementen, die in Serie geschaltet und deren geschwärzte Lötstellen so angeordnet sind, daß praktisch alles einfallende Licht absorbiert und in Wärme verwandelt wird. In modernen Spektrophotometern werden als *Lichtdetektoren* Vakuumthermoelemente von sehr geringer Wärmekapazität oder pneumatische Detektoren vom Typ der GOLAY-Zelle verwendet, welche auf der Ausdehnung eines Gases durch Erwärmung beruhen. Für photochemische Zwecke läßt sich ein Thermoelement oder eine Thermosäule so eichen, daß man zunächst mit einem Intensitätsnormal (Standardlampe) und hernach mit der Lichtquelle unbekannter Intensität arbeitet; das Verhältnis der beiden *EMK* liefert den erwünschten Korrekturfaktor.

3. Quantenmechanik der Lichtabsorption

In vorhergehenden Kapiteln haben wir die Anwendung der Quantenmechanik auf die Struktur von Atomen und Molekeln in ihrem stationären, zeitunabhängigen Zustand diskutiert. Wenn ein Atom oder eine Molekel Strahlungsquanten absorbiert oder emittiert, geht sie vom einen in den anderen stationären Zustand über. Für derartige energetische Änderungen lassen sich allgemeine Beziehungen ableiten, die eine quantitative Deutung des Absorptions- oder Emissionsverhaltens ermöglichen.

Den folgenden Überlegungen liegt die *Theorie der zeitabhängigen Störungen* zugrunde. Wir betrachten ein Atom oder eine Molekel im stationären Zustand als ein ungestörtes System; anschließend untersuchen wir quantenmechanisch den Einfluß eines zeitlich veränderlichen elektromagnetischen Feldes, z. B. des periodischen Feldes eines Lichtbündels, das durch das System wandert.

In Abwesenheit einer Störung können wir ein Atom oder eine Molekel durch die folgende Wellengleichung darstellen:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi \quad [17.6]$$

Hierin ist \hat{H}_0 der Hamiltonoperator (s. 14-1) des ungestörten Systems. Die Lösung dieser Gleichung liefert uns eine Reihe von Wellenfunktionen, die den erlaubten Energieniveaus E_n des stationären Zustandes entsprechen:

$$\Psi_n^0(q, t) = \psi_n(q) \exp\left(\frac{i E_n t}{\hbar}\right) \quad [17.7]$$

Hierin ist $\psi_n(q)$ eine zeitunabhängige Funktion der Raumkoordinaten, die alle formal durch q dargestellt werden.

Zur Berücksichtigung eines zeitabhängigen Störfeldes führen wir einen zusätzlichen Term $\hat{U}(q, t)$ in die Hamiltonsche Beziehung ein; die Wellengleichung erhält dann die folgende Form:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{U}) \Psi \quad [17.8]$$

Zur Zeit $t = 0$ soll nun der Zustand des Systems durch $\Psi(q, 0)$ gegeben sein. Mit [17.8] können wir dann die Wellenfunktion $\Psi(q, t)$ zu einer beliebigen späteren Zeit t berechnen. Hierzu entwickeln wir die Funktion $\Psi(q, t)$ zu einer Reihe, ausgedrückt durch die zeitabhängigen Wellenfunktionen $\Psi_n^0(q, t)$ des ungestörten Systems:

$$\Psi(q, t) = \sum_n a_n(t) \Psi_n^0(q, t) \quad [17.9]$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten a_n setzen wir [17.9] in [17.8] ein und erhalten unter Verwendung von [17.6]:

$$i\hbar \sum \frac{da_n}{dt} \Psi_n^0(q, t) = \hat{U} \Psi(q, t)$$

Wir multiplizieren nun jede Seite mit $\Psi_m^{0*}(q, t)$, also mit der komplexen konjugierten von Ψ_m^0 , und integrieren über alle Werte von q . Da die Wellenfunktionen orthogonal sind, verschwinden bei der Summenbildung im linken Ausdruck alle Terme mit $m \neq n$. Mit $m = n$ wird das Integral gleich eins; dies ist eine Konsequenz der Normierung der Wellenfunktionen. Es gilt daher:

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = \int \Psi_n^{0*}(q, t) \hat{U} \Psi(q, t) dq \quad [17.10]$$

Mit dieser Beziehung könnten wir nun grundsätzlich den Übergang vom einen in den anderen stationären Zustand ausdrücken. Wir wollen einmal annehmen, daß sich das System ursprünglich im Zustand $\Psi_1^0(q, t)$ befinde. In diesem Fall wären $a_1 = 1$ und alle anderen Koeffizienten $a_n = 0$. Durch die Absorption von Licht soll nun das System in einen Zustand $\Psi_2^0(q, t)$ übergehen. In diesem neuen Zustand ist $a_2 = 1$, alle anderen Koeffizienten a_n sind null. Die Störung soll nun so klein sein, daß die Änderung in der Wellenfunktion ebenfalls klein ist. Wir können dann $\Psi(q, t)$ durch den Ausdruck $\Psi_0(q, t)$ für den ungestörten Zustand ersetzen; hierdurch erhalten wir:

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = \int \Psi_n^{0*}(q, t) \hat{U} \Psi_0^0(q, t) dq \quad [17.11]$$

Zur Vereinfachung setzen wir

$$\int \psi_n(q) \hat{U} \psi_0(q) dq \equiv U_{n0} \quad [17.12]$$

Mit [17.7] erhalten wir dann:

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = U_{n0} \exp[i(E_0 - E_n)t/\hbar] \quad [17.13]$$

Durch Integration zwischen den Zeitgrenzen $t_0 = 0$ und t wird

$$a_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t U_{n0} \exp \frac{i(E_0 - E_n)t'}{\hbar} dt' \quad [17.14]$$

Diese wichtige Gleichung zeigt in guter Näherung, wie sich die Koeffizienten in [17.9] in Abhängigkeit von der Zeit ändern und damit auch, wie das System in Abhängigkeit von der Zeit vom einen in den anderen Zustand übergeht.

Aus [17.14] können wir eine wichtige Konsequenz ableiten. Wenn das Störpotential durch elektromagnetische Strahlung verursacht wird, z. B. durch ein Lichtbündel der Frequenz ν , das durch die betrachtete Materie hindurchgeht, dann wird die Zeitabhängigkeit der Störung U einem Ausdruck der folgenden Art gehorchen:

$$U(q, t) = F(q) \cdot (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}) \quad [17.15]$$

Die elektrischen und magnetischen Vektoren der elektromagnetischen Strahlung pflanzen sich als Wanderwelle der Frequenz ν fort; die Amplitude ist proportional irgendeiner Funktion $F(q)$. Da wir in [17.10] nur über die Raumkoordinaten integriert hatten, muß der Faktor U_{n0} dieselbe Zeitabhängigkeit besitzen wie die Größe U in [17.15]. Das Integral in [17.14] enthält daher Terme der folgenden Form:

$$\int \exp(2\pi i \nu t) \cdot \exp\left(\frac{2\pi i(E_0 - E_n)t}{h}\right) dt$$

Normalerweise werden sich nun die beiden harmonischen Faktoren in diesem Integral durch Interferenz gegenseitig auslöschen; hierdurch wird der Integralausdruck gleich null. Dies geschieht aber nicht für

$$\nu = \frac{E_0 - E_n}{h} \quad [17.16]$$

Dies ist nichts anderes als die BOHRsche Bedingung für einen spektralen Übergang. Wir sehen also, daß auch bei der Anwendung der Theorie der zeitabhängigen Störung ein Übergang unter dem Einfluß eines Störpotentials (Zunahme von a_n) nur dann erfolgen kann, wenn die grundlegende BOHRsche Forderung [17.16] erfüllt ist.

Zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit (der »Intensität« der absorbierten oder emittierten Strahlung) und der Größe U_{n0} , die wir das *Matrizelement des Über-*

gangsmomenten nennen, muß nun ein bestimmter Zusammenhang bestehen. Da die Größe a_n die Amplitude eines Terms n in den Wellenfunktionen [17.9] bestimmt, gilt für die Wahrscheinlichkeit P_n , daß sich das System zur Zeit t im Zustand n befindet, die folgende Beziehung:

$$P_n = |a_n(t)|^2$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit in der Zeiteinheit gilt dann:

$$\frac{P_n}{t} = \frac{|a_n|^2}{t} = \frac{1}{\hbar^2} |U_{n0}|^2 \quad [17.17]$$

4. Die EINSTEIN-Koeffizienten

Wir betrachten zwei energetisch verschiedene Zustände m und n (Abb. 17.2). Unter dem Einfluß des periodischen Störfeldes elektromagnetischer Strahlung können in dem molekularen System Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen stattfinden. Die Zahl ΔN der Molekeln, die in der Zeiteinheit unter Absorp-

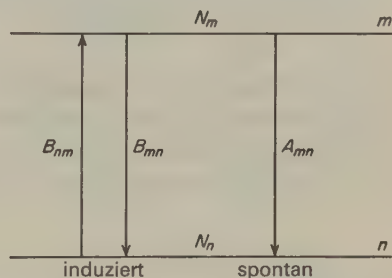


Abb. 17.2 Übergänge zwischen zwei Molekelzuständen $E_m - E_n = h\nu_{nm}$. B_{mn} steht für die durch das Störfeld hervorgerufene, A_{mn} für die spontane Emission.

tion eines Lichtquants $h\nu_{nm}$ von n nach m übergehen, ist proportional der Zahl N_n der Molekeln im Zustand n und der Strahlungsdichte ϱ bei der Frequenz ν_{nm} . Es gilt also:

$$\Delta N_{nm} = B_{nm} N_n \varrho$$

Die Größe B_{nm} nennt man die EINSTEINSche Übergangswahrscheinlichkeit für eine *Absorption*. Für die durch das Störfeld *induzierte Emission* gilt:

$$\Delta N_{mn}^{ind} = B_{mn} N_m \varrho$$

Zusätzlich zu dem vom Störfeld induzierten Übergang von m nach n wird eine *spontane Emission* mit der EINSTEINSchen Übergangswahrscheinlichkeit A_{mn} beobachtet. Diese ist proportional der Besetzungsdichte von m :

$$\Delta N_{mn}^{sp} = A_{mn} N_m$$

$A_{mn} \hat{=}$ Übergangswahrscheinlichkeit für eine spontane Emission.

Im stationären Zustand muß in der Zeiteinheit die Zahl der Übergänge von n nach m ebenso groß sein wie die von m nach n :

$$\begin{aligned} B_{nm} N_n \varrho &= B_{mn} N_m \varrho + A_{mn} N_m = N_m (B_{mn} \varrho + A_{mn}) \\ \frac{N_m}{N_n} &= \frac{B_{mn} \varrho}{B_{nm} \varrho + A_{mn}} \end{aligned} \quad [17.18a]$$

Für dieses Verhältnis der Populationen in den Zuständen m und n gilt außerdem nach BOLTZMANN:

$$\frac{N_m}{N_n} = \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{kT}\right) \quad [17.18b]$$

Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für N_m/N_n erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{B_{nm} \varrho}{B_{mn} \varrho + A_{mn}} &= \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (\text{mit } \nu = \nu_{nm}) \\ \frac{B_{mn} \varrho + A_{mn}}{B_{nm} \varrho} &= \exp \frac{h\nu}{kT} \end{aligned}$$

Aus dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität und der Umkehrbarkeit der Matrixelemente $U_{n0} = U_{0n}$ erfahren wir, daß $B_{mn} = B_{nm}$ sein muß*. Damit wird

$$\begin{aligned} 1 + \frac{A_{mn}}{B_{mn} \varrho} &= \exp \frac{h\nu}{kT} \\ \frac{A_{mn}}{B_{mn} \varrho} &= \left(\exp \frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \quad \text{und} \\ \frac{A_{mn}}{B_{mn}} &= \varrho \left(\exp \frac{h\nu}{kT}\right) - 1. \end{aligned}$$

Durch Substitution der Strahlungsdichte ϱ mit dem PLANCKschen Gesetz (vgl. [13.32], S. 694) in der Form

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\exp \frac{h\nu}{kT} - 1\right)^{-1}$$

* Für irgendwelche Lösungen Ψ_n, Ψ_m der Schrödingergleichung und für einen beliebigen HERMITE-Operator \hat{M} gilt:

$$\int \Psi_n^* \hat{M} \Psi_m d\tau = \int \Psi_m^* \hat{M}^* \Psi_n d\tau$$

Diese Hermitesche Eigenschaft der Matrixelemente ist die quantenmechanische Grundlage des Prinzips der molekularen (mikroskopischen) Reversibilität.

erhalten wir schließlich:

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad [17.18c]$$

Mit dieser Beziehung lassen sich A_{mn} aus B_{mn} oder B_{mn} aus A_{mn} berechnen. Eine direkte Berechnung von A_{mn} erlaubt die DIRACsche Strahlungstheorie.

Es ist

$$A_{mn} = \text{const } \nu^3$$

Offenbar wird mit zunehmender Frequenz von Übergängen die spontane Emission rasch dominierend. Dies zeigt der folgende Vergleich:

Frequenz der 1. BALMERlinie des H: $4,57 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

Lebensdauer des angeregten H-Zustandes: etwa 10^{-8} s

Frequenz der Umkehrung des magnetischen Moments

eines Korns in einem Feld von 1 T: etwa $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

Lebensdauer des höheren Kernzustandes: $10^{19} \text{ s} \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ a}$

Wir betrachten nun ein molekulares System, in dem sich eine Anzahl von Molekeln in angeregten Zuständen befindet und in dem die von außen wirkende Anregung gerade unterbrochen wurde. Wir können den nun folgenden Abklingvorgang als eine Reaktion erster Ordnung auffassen; der Einsteinsche Koeffizient A_{mn} für eine spontane Emission entspräche dann der Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion:

$$-\frac{dN_m}{dt} = A_{mn} N_m$$

Wenn N_m^0 die Zahl der Molekeln ist, die sich zur Zeit $t = 0$ im oberen Zustand befinden haben, dann gilt für die Population auf dem Niveau m zur Zeit t :

$$N_m = N_m^0 e^{-A_{mn}t}$$

Nach der Zeit $\tau = 1/A_{mn}$ ist die Zahl der Molekeln im angeregten Zustand auf einen Bruchteil von $1/e$ des ursprünglichen Wertes abgesunken. Für erlaubte Übergänge hat diese Zeit τ die Größenordnung von 10^{-8} s . Einige angeregte Zustände sind erheblich langlebiger ($\tau \approx 10^{-3} \text{ s}$); man nennt sie *metastabil*.

Wir wollen nun einen Ausdruck für die Matricelemente U_{n0} [17.12] ableiten. Hierzu denken wir uns eine einfache zweiatomige Molekel, deren Achse in der x -Achse liegt und die einem elektrischen Feld E_x ausgesetzt ist. Jedes Elektron in der Molekel erfährt nun eine Kraft $F = -E_x e$, die einer potentiellen Energie $E_x ex$ ($F = -\partial U / \partial x$) entspricht. Auf alle Elektronen in der Molekel wirkt daher das folgende Störpotential:

$$U = E_x \sum_j ex_j$$

Hierbei wird über alle x -Koordinaten der Elektronen (x_j) summiert. Die Summanden haben die Dimension [Ladung \times Abstand], also die eines Dipolmoments;

es ist $ex_j = p_j$. Letzteres bedeutet den Beitrag des Elektrons j zu der x -Komponente des Dipolmoments der Molekel. Der Beitrag zum Matrixelement U_{n0} ist

$$\int \psi_n(q) (E_x \sum - ex_j) \psi_0(q) dq = p_x(n0) E_x \quad [17.19]$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt von der Größe $p(n0)$ ab, die man das *Übergangsmoment* nennt. Für die EINSTEINSche Wahrscheinlichkeit einer Absorption erhalten wir mit [17.17]:

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2} [p_x^2(mn) + p_y^2(mn) + p_z^2(mn)] \quad [17.20]$$

Hierbei werden die Quadrate der drei verschiedenen Komponenten des Übergangsmoments addiert.

Aus [17.20] können wir verschiedene *Auswahlregeln* für spektrale Übergänge ableiten. Wenn wir uns für reine *Rotationsspektren* interessieren, setzen wir die Wellenfunktion für Rotationen in diese Gleichung ein. Um die Auswahlregeln für *Schwingungs-* und *Elektronenspektren* zu bekommen, setzen wir in analoger Weise die Wellenfunktionen für die jeweiligen Schwingungs- oder Elektronenzustände ein. Diese Betrachtungen beruhen auf dem Effekt der zeitlichen Änderung des Dipolmoments, die den stärksten Einfluß auf die Auswahlregeln hat. Es wirken allerdings auch noch schwächere Effekte. Wenn also nach den oben angestellten Betrachtungen ein bestimmter Übergang verboten ist, dann können immer noch andere, kleinere Terme zum Störpotential beitragen und zu Übergängen mit geringeren Wahrscheinlichkeiten («Intensitäten») führen. Solche Effekte können Quadrupolwechselwirkungen oder magnetische Dipolwechselwirkungen mit dem magnetischen Feld der elektromagnetischen Strahlung sein.

5. Rotationsniveaus, Spektren im fernen Infrarot

Die quantenmechanische Theorie des starren, linearen Rotators wurde in 14-7 behandelt. Da sich die Rotationsenergie in guter Näherung als unabhängig vom Schwingungszustand erweist, lassen sich Rotationen linearer Molekeln nach dieser Theorie gut beschreiben. Das Trägheitsmoment einer starren Molekel um eine Achse, die durch den Schwerpunkt geht, ist definiert als

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad [17.21]$$

Hierin ist m_i die Masse des i -ten Atoms und r_i dessen Abstand von der Achse. Bei einer linearen Molekel steht die Rotationsachse des größten Trägheitsmomentes senkrecht auf der Verbindungslinie der Atome und geht durch den Massenschwerpunkt. Lineare Molekeln gehören zur Punktgruppe $D_{\infty h}$, wenn sie eine Symmetrieebene senkrecht zur Verbindungslinie der Atome besitzen (Beispiel:

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$). In Abwesenheit einer solchen Symmetrieebene gehören sie zur Punktgruppe $\text{C}_{\infty v}$ (Beispiel: OCS).

Für die Berechnung eines Trägheitsmomentes wählen wir die Molekel $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ (Abb. 17.3). Den Ursprung der Koordinaten legen wir zunächst ins Zentrum des S-Atoms. Das Massenzentrum habe den Abstand Δ zum Ursprung. Definieren wir neue Koordinaten r mit dem Ursprung im Massenzentrum, so lassen sich die alten Koordinaten r' mittels $r = r' - \Delta$ in die neuen Koordinaten transformieren. Wir finden Δ aus der Bedingung $\sum m_i r_i = 0$; es muß also sein:

$$-m_s \Delta + m_o(r_{cs} + r_{co} - \Delta) + m_c(r_{cs} - \Delta) = 0$$

$$\Delta = \frac{m_o(r_{cs} + r_{co}) + m_c r_{cs}}{m_s + m_c + m_o}$$

Für das Trägheitsmoment des OCS gilt

$$I = \sum m_i r_i^2 = m_s \Delta^2 + m_o(r_{cs} + r_{co} - \Delta)^2 + m_c(r_{cs} - \Delta)^2$$

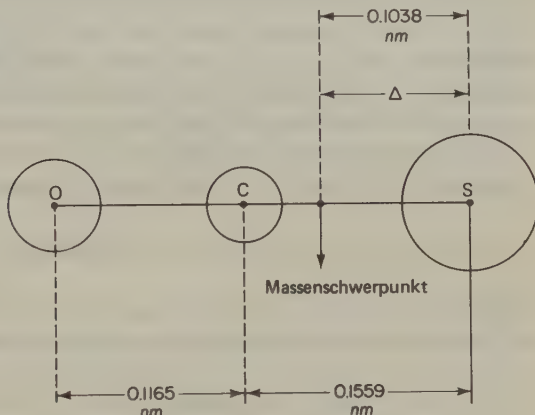


Abb. 17.3 Dimensionen der OCS-Molekel zur Berechnung des Trägheitsmomentes.

Durch Eliminierung von Δ und Umformulierung erhalten wir:

$$I = \frac{m_c m_o r_{co}^2 + m_c m_s r_{cs}^2 + m_o m_s (r_{co} + r_{cs})^2}{m_c + m_o + m_s} \quad [17.22]$$

Wenn wir die in Abb. 17.3 angegebenen numerischen Werte einsetzen, erhalten wir

$$I_{\text{OCS}} = 1,384 \cdot 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

Für die Energieniveaus des starren Rotators gilt nach [14.44]:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = B h J(J+1) \quad [17.23]$$

Für die *Rotationskonstante* gilt $B := \frac{\hbar}{4\pi I}$ (in s^{-1}). Die *Rotationsquantenzahl* J kann nur ganzzahlige Werte annehmen. Die Wellenfunktionen für die Rotation lauten (s. 14-7):

$$\psi_r^{J,k}(\theta, \varphi) = P_J^{k,l}(\cos \theta) e^{ik\varphi}$$

Für jeden Wert von J gibt es $2J + 1$ Wellenfunktionen, die durch die erlaubten Werte für k ($-J$ bis $+J$) charakterisiert sind. Jedes durch J spezifizierte Rotationsniveau hat daher einen Entartungsgrad von $2J + 1$.

Mit dem Wert von J sind auch die erlaubten Werte für den Drehimpuls der Rotation L festgelegt:

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

Dieser Ausdruck entspricht genau dem für den Bahndrehimpuls eines Elektrons im Wasserstoffatom; letzterer wird durch die Quantenzahl l spezifiziert.

Es stellt sich nun die Frage der Anregungsbedingung für ein Rotationsspektrum: Unter welchen Voraussetzungen kann eine rotierende Molekel Strahlungsquanten absorbieren oder emittieren und dabei vom einen in das andere Rotationsniveau übergehen? Zur Beantwortung dieser Frage bedienen wir uns des allgemeinen theoretischen Ausdrucks für das Übergangsmoment [17.19]. Wenn wir die Rotationswellenfunktionen einsetzen, finden wir für einen Übergang zwischen den Zuständen J', k' und J'', k'' die folgende Bedingung:

$$\mathbf{p}(J' k', J'' k'') = \int \psi_r^{J' k'} (p_x + p_y + p_z) \psi_r^{J'' k''} dt \quad [17.24]$$

Als Beispiel wollen wir die z -Komponente des Dipolmomentes herausgreifen; die folgende Betrachtung gilt jedoch auch für die anderen Komponenten. Es ist

$$p_z = ez = er \cos \theta = p_0 \cos \theta$$

Hierin bedeutet p_0 die Größe des molekularen Dipolmoments. Es ist dann

$$p_z(J' k', J'' k'') = p_0 \int \psi_r^{J' k'} \cos \theta \psi_r^{J'' k''} dt \quad [17.25]$$

Mit $p_0 = 0$ wird der ganze rechte Ausdruck gleich null. Dies bedeutet, daß auch die Übergangswahrscheinlichkeit null ist und keine Emission oder Absorption von Strahlung stattfinden kann. Die *Anregungsbedingung für ein reines Rotationspektrum* ist also, daß die als starrer Rotator aufgefaßte Molekel ein permanentes Dipolmoment besitzt. Heteroatomige Molekeln vom Typ AB zeigen also ein *FIR*-Spektrum, homoatomige vom Typ A_2 jedoch nicht.

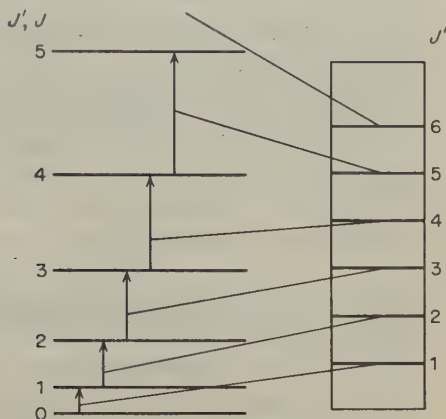
Wenn wir die Rotationswellenfunktionen in [17.25] einsetzen und die Übergangswahrscheinlichkeit berechnen, so finden wir, daß diese nur dann nicht verschwindet, wenn sich die Quantenzahl J bei einem Übergang um eine Einheit ändert:

$$\Delta J = \pm 1$$

Einen Ausdruck für die Übergangsenergie ΔE eines starren Rotators können wir leicht aus [17.23] herleiten. Für zwei Niveaus mit den Quantenzahlen J und J' gilt:

$$\Delta E = h\nu = hB[J'(J' + 1) - J(J + 1)] \quad [17.26]$$

Abb. 17.4 Abstand der Rotationsenergieniveaus und der Linien eines reinen Rotationsspektrums für Übergänge zwischen den Niveaus J und $J' = J + 1$.



Da

$$\nu = \Delta E/h \quad \text{und} \quad J' - 1 = J, \quad \text{gilt auch}$$

$$\nu = 2BJ'$$

[17.27]

Der Abstand zwischen den Energieniveaus nimmt linear mit J zu (Abb. 17.4). Absorptionsspektren entstehen durch Übergänge von einem dieser Niveaus auf das nächsthöhere. Mit einem Spektrographen hohen Auflösungsvermögens läßt sich zeigen, daß die Absorptionsbande aus einer Serie von äquidistanten Linien besteht; für den Linienabstand gilt nach [17.27]:

$$\Delta\nu = \nu - \nu' = 2B$$

6. Bestimmung von Kernabständen aus Rotationsspektren

Aus Rotationsspektren können wir genaue Werte für die Trägheitsmomente und damit auch für die Abstände und die Anordnung der Atome in Molekeln erhalten. Als Beispiel betrachten wir die Molekel HCl.

Das HCl absorbiert im FIR im Bereich von 200 cm^{-1} ($50 \mu\text{m}$). Der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Linien liegt zwischen $20,1 \text{ cm}^{-1}$ und $20,7 \text{ cm}^{-1}$.

Eine genauere Untersuchung zeigt, daß der Übergang von $J = 0$ nach $J = 1$ einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2060 \text{ m}^{-1}$ entspricht. Für die Frequenz gilt daher:

$$\nu = c\tilde{\nu} = 2,998 \cdot 10^8 \cdot 2060 \text{ s}^{-1} = 6,176 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

Das erste Rotationsniveau $J = 1$ liegt also bei einer Energie von

$$h\nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 6,176 \cdot 10^{11} \text{ J} = 4,092 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Mit [17.23] und [17.26] erhalten wir für den Übergang von $J = 0$ nach $J' = 1$

$$\Delta E_{0 \rightarrow 1} = \frac{\hbar^2}{I} = 4,092 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Es ist also

$$I = 2,718 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

Nun ist $I = \mu r^2$, wobei μ die reduzierte Masse darstellt. Für diese gilt (H^{35}Cl):

$$\mu = \frac{1,008 \cdot 34,98 \cdot 10^{-6}}{(1,008 + 34,98) \cdot 10^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} \text{ kg} = 1,627 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Wir können daher den Kernabstand r im HCl folgendermaßen berechnen:

$$r = \left(\frac{2,718 \cdot 10^{-47}}{1,627 \cdot 10^{-27}} \right)^{1/2} = 1,29 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,129 \text{ nm}$$

7. Rotationsspektren polyatomiger Molekeln

Die Rotationsenergieniveaus linearer polyatomiger Molekeln können wir nach [17.23] bestimmen. Das in dieser Gleichung auftretende Trägheitsmoment I kann jedoch von zwei oder noch mehr verschiedenen Kernabständen abhängen. Als Beispiel wollen wir die Molekel OCS betrachten, deren Trägheitsmoment von den beiden Kernabständen O–C und C–S abhängt. Diese zwei Parameter können wir aber nicht aus einem einzelnen Trägheitsmoment bestimmen, das wir aus dem Rotationsspektrum erhalten.

In solchen Fällen verwendet man die Methode der Isotopensubstitution. Die Kernabstände werden durch die elektrostatische Konfiguration der Kerne und Elektronen in der Molekelstruktur bestimmt, sie hängen jedoch praktisch nicht von den Kernmassen ab. Durch die Substitution eines Isotops durch ein anderes erhalten wir also neue Trägheitsmomente bei unveränderten Kernabständen. So

wurde die OCS-Molekel bei zwei verschiedenen Isotopenzusammensetzungen untersucht, und man erhielt die folgenden Rotationskonstanten:

$$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S} \quad \tilde{B} = 20,2864 \text{ m}^{-1}$$
$$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S} \quad \tilde{B} = 19,7910 \text{ m}^{-1}$$

Das Trägheitsmoment der linearen dreiatomigen Molekel erhält man aus [17.22]. Wenn wir den nach $I = \hbar/4\pi c\tilde{B}$ bestimmten Wert einsetzen, erhalten wir zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, nämlich r_{CO} und r_{CS} . Obwohl die Gleichungen in bezug auf die Werte für r nichtlinear sind, können sie durch sukzessive Näherungsrechnungen oder andere Methoden gelöst werden und liefern dann die Werte für r_{CO} und r_{CS} . Die Ergebnisse solcher Rechnungen mit Paaren von isotopensubstituierten OCS-Molekeln zeigt Tab.17.2. Die auf diese Weise erhaltenen Kernabstände stimmen für verschiedene Molekelpaare nicht genau überein; dies ist darauf zurückzuführen, daß r sich mit den Kernmassen etwas ändert. Um dies zu verstehen, ist es nützlich, ein Diagramm der potentiellen Energie für die verschiedenen Molekelarten zu zeichnen. Bei nichtlinearen Molekeln werden die mathematischen Beziehungen für die Rotationsenergieniveaus komplizierter, und die Rotationsspektren lassen sich oft nur noch mit Schwierigkeiten entwirren. Nichtlineare Molekeln haben grundsätzlich

Isotopenmassen für Molekelpaare										Kernabstand		
O	—	C	—	S	und	O	—	C	—	S	O—C nm	C—S nm
16		12		32		16		12		34	0,1165	0,1558
16		12		32		16		13		32	0,1163	0,1559
16		12		34		16		13		34	0,1163	0,1559
16		12		32		18		12		32	0,1155	0,1565

Tab. 17.2 Die aus den reinen Rotationsspektren des OCS durch die Methode der Isotopen-substitution erhaltenen Kernabstände.

drei Trägheitsmomente; wenn zwei davon gleich sind, sprechen wir von einem *symmetrischen Kreisel*. Bei dem in Abb.17.5 gezeigten CH_3Cl geht eine Achse durch die Verbindungslinie $\text{Cl}-\text{C}$; die beiden anderen stehen senkrecht auf dieser Verbindungslinie und senkrecht zueinander. Für die Rotationsniveaus eines solchen starren Rotators können wir schreiben:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I_B} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) K^2$$

[17.28]

Hierin sind I_A das Trägheitsmoment um die 3-zählige Symmetrieachse und I_B das

Trägheitsmoment um eine der beiden Rotationsachsen senkrecht zur Hauptachse. (Die beiden Trägheitsmomente um die x - und die y -Achse sind gleich.) Da K die z -Komponente des durch J spezifizierten Drehimpulses angibt, sind die erlaubten Werte von K

$$K = J, J - 1, J - 2 \dots -J$$

Alle Zustände mit $|K| > 0$ sind also zweifach entartet. Wenn $A > B$ ist, haben wir einen gestreckten symmetrischen Kreisel (CH_3Cl), wenn $A < B$ ist, einen abgeflachten (BCl_3). Wie bei linearen Molekeln können wir auch bei symmetrischen Kreiseln nur dann ein Rotationsspektrum beobachten, wenn die Molekel ein permanentes Dipolmoment hat. (Bei gleichatomigen Molekeln können bei hohen Drücken auch rasch wechselnde, induzierte Dipolmomente auftreten.) Wenn die Hauptachse der Molekel zugleich eine Symmetrieachse ist, muß das Dipolmoment ebenfalls in dieser Achse liegen. Die Auswahlregeln für diesen Fall lauten:

$$\Delta K = 0, \Delta J = 0, \pm 1$$

Es können also nur benachbarte Niveaus mit demselben Wert von K miteinander kombinieren. Nach [17.28] liegen daher die Linien im Rotationsspektrum bei folgenden Frequenzen:

$$\nu = h^{-1} [E_r(J', K') - E_r(J'', K'')] = 2B(J'' + 1) = 2BJ'$$

Dies ist genau dieselbe Formel wie die für eine lineare Molekel.

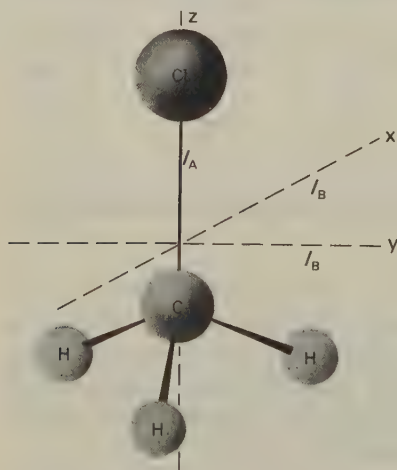


Abb. 17.5 Methylchlorid als Beispiel für einen symmetrischen Kreisel.

Bei einer Molekel mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten lassen sich die Rotationsenergieniveaus nicht mehr nach einer einfachen, allgemeinen Formel berechnen. In vielen Fällen ist jedoch eines der Trägheitsmomente viel kleiner als die anderen beiden, wodurch wir bei niedriger Auflösung ein relativ einfaches Spektrum erhalten.

Das Modell des starren Rotators trifft die Wirklichkeit nur näherungsweise. In einer rasch rotierenden Molekel streben die Atome auseinander, so daß die Bindungen etwas gedehnt werden. Bei hohen Rotationsenergien (höheren Rotationszuständen) nimmt also das Trägheitsmoment zu und die Energieniveaus rücken näher zusammen. Die folgende Gleichung für die Energie der Rotationsniveaus eines linearen Rotators berücksichtigt diesen Effekt:

$$E_r = B_0 hJ(J+1) - Dh[J+1]^2 \quad [17.29]$$

Die Größe D nennt man die *Zentrifugalverzerrungskonstante*. Sie beträgt bei linearen Rotatoren etwa $10^{-4} B_0$. Für den symmetrischen Kreisel müssen wir 3, für den asymmetrischen 5 Zentrifugalverzerrungskonstanten einführen. Die den verschiedenen Werten von K zuzuordnenden Energieniveaus spalten auf, die einzelnen Linien zeigen Feinstruktur. (K ist für asymmetrischen Kreisel keine gute Quantenzahl mehr.)*

8. Mikrowellenspektroskopie

Der Mikrowellen-(*MW*-)Bereich schließt sich ans ferne *IR* an und umfaßt Wellenlängen von etwa 1 mm bis 100 mm. Rotationen freier Molekeln geschehen meist mit Frequenzen zwischen $4 \cdot 10^{10}$ Hz und 10^{11} Hz ($= 7,5 \dots 30$ mm). Die üblichen optischen Methoden sind für die *MW*-Spektroskopie ungeeignet. An die Stelle des glühenden Festkörpers oder des Hochdruckgasentladungsrohrs als Strahlenquellen tritt beim *MW*-Spektrometer eine monochromatische Höchstfrequenzröhre (Oszillator), die elektronisch durchgestimmt werden kann und so einen gewissen Frequenzbereich überstreicht. Früher benützte man ausschließlich Reflexklystrons; in den letzten Jahren setzen sich wegen des breiten Durchstimmbereiches die *Rückwärtswellenoszillatoren* durch.

Die *MW*-Strahlung wird durch Hohlleiter weitergeleitet und durchsetzt die Zelle mit dem zu untersuchenden Gas. Wegen der kleinen Absorptionskoeffizienten ($10^{-4} \dots 10^{-7} \text{ m}^{-1}$) sind die als Zellen verwendeten Hohlleiterrohre mehrere m lang; das zu untersuchende Gas hat einen Druck von 1 ... 0,1 Pa. Die Strahlung trifft schließlich auf einen Empfänger (meist Kristalldetektor). Das Signal des Empfängers wird verstärkt und auf einen Kathodenstrahloszillographen oder Schreiber gegeben.

Das Auflösungsvermögen einer solchen Anordnung ist etwa 10^5 mal größer als das des besten *IR*-Gitterspektrophotometers. Den Aufbau eines typischen Mikrowellenspektrographen zeigt Abb. 17.6.

* Für ein gründlicheres Studium sei empfohlen H. W. KROTO, *Molecular Rotation Spectra*, John Wiley, New York 1975

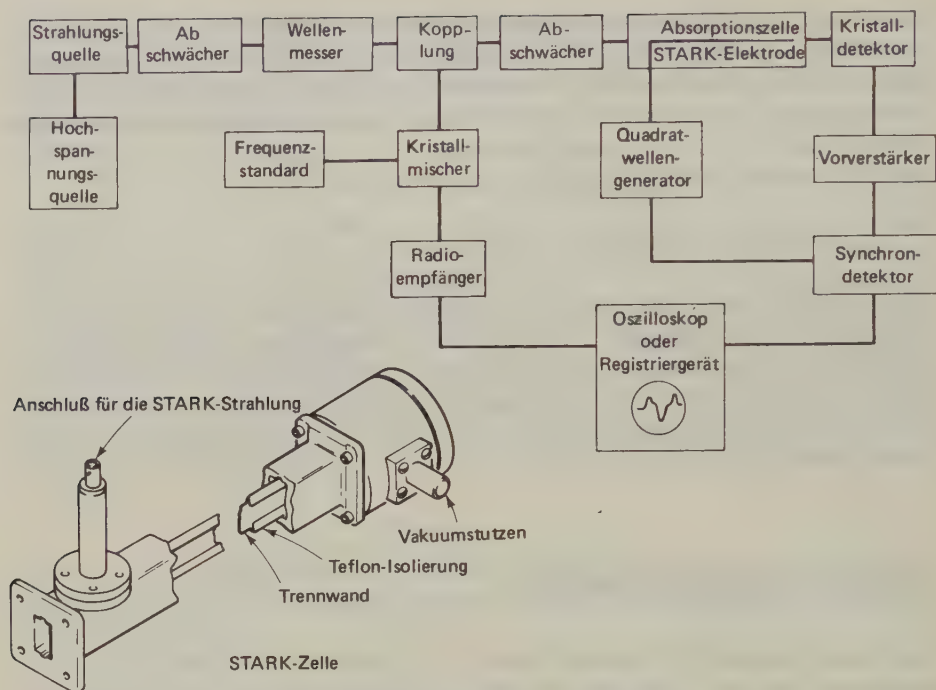


Abb. 17.6 Schematische Darstellung eines Mikrowellenspektrometers mit Stark-Modulation. Eine Mikrowellenabsorptionszelle für Gase hat z. B. einen Querschnitt von $4 \cdot 10 \text{ mm}^2$ und eine Länge von 2 m. Der Frequenzbereich liegt zwischen 8 GHz und 40 GHz ($\lambda = 37,5 \dots 7,5 \text{ mm}$), der Rechteckimpuls der Stark-Modulation beträgt $0 \dots 2000 \text{ V}$ bei 33,333 kHz.

Eine der nützlichsten Modifikationen der Mikrowellentechnik ist die Einführung einer metallischen Trennwand in die Zelle mit dem zu untersuchenden Gas. Auf diese Weise kann ein elektrisches Feld angelegt werden, während man das Spektrum der jeweiligen Substanz mißt.

Die Aufspaltung von Spektrallinien durch ein elektrisches Feld nennt man den STARK-Effekt. Dabei werden die durch die Rotationsquantenzahl J spezifizierten Niveaus in $J + 1$ Unterniveaus aufgespalten, die durch die Quantenzahlen $M_J = 0, 1, 2 \dots J$ gekennzeichnet sind. Die Auswahlregel für M_J hängt von der

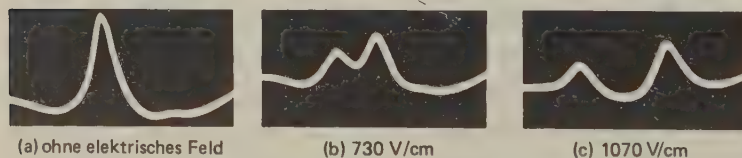
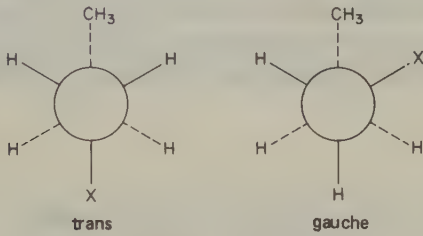
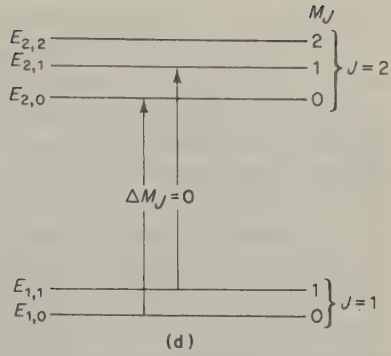
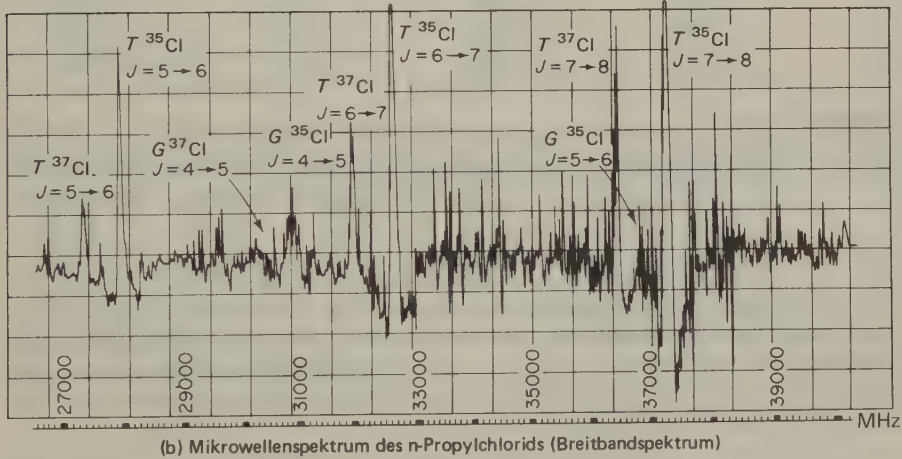


Abb. 17.7a–c Aufspaltung der Rotationslinie für den Übergang $J = 1 \rightarrow 2$ im elektrischen Feld bei der Molekel OCS (Stark-Effekt).

Abb. 17.7d Termschema für die Aufspaltung der Rotationslinie des OCS für den Übergang $J_2 \rightarrow J_1$ durch den Stark-Effekt. Das elektrische Feld steht parallel zum elektrischen Vektor der polarisierten Mikrowellenstrahlung. [Nach Dakin, Good und Coles, *Phys. Rev.* 70 (1946) 560.]



(a) Rotationsisomeren der n-Propylhalogenide



(b) Mikrowellenspektrum des n-Propylchlorids (Breitbandspektrum)

Abb. 17.8 Mikrowellenspektrum des *n*-Propylchlorids mit den verschiedenen Übergängen der *trans*- und *gauche*-Form; die Feinaufspaltung ist auf den Isotopeneffekt (^{35}Cl und ^{37}Cl) in den Molekeln zurückzuführen. Die Übergangsfrequenzen gehorchen der einfachen Form $\nu(J) = B^*(J+1)$. Hierin ist J der Ausgangswert der Rotationshauptquantenzahl; B^* ist die Rotationskonstante für einen *pseudometrischen Kreisel*. Letzterer setzt sich additiv aus den zwei kleinsten Rotationskonstanten für den nahezu gestreckten Rotator zusammen: $B^* = B + C$. Hierin sind $B = \hbar^2/2I_b$ und $C = \hbar^2/2I_c$. Der Wert von I_a lässt sich aus diesen Spektren nicht bestimmen. (Hewlett-Packard Inc., Palo Alto, Calif., USA.)

Orientierung des elektrischen STARK-Feldes relativ zum elektrischen Vektor des Mikrowellenfeldes ab. Wenn diese elektrischen Felder parallel liegen, ist $\Delta M_J = 0$; wenn sie senkrecht aufeinanderstehen, ist $\Delta M_J = \pm 1$. Abb. 17.7 zeigt den STARK-Effekt beim Mikrowellenspektrum des OCS zusammen mit dem Termschema, das die beobachtete Aufspaltung erläutert. Die Rotationsenergie einer Molekel in einem elektrischen Feld hängt vom Dipolmoment dieser Molekel ab; wohl die beste Methode für die Bestimmung von Dipolmomenten ist heute die Messung des Starkeffektes in Mikrowellenspektren.

Zu den interessantesten Anwendungen der Mikrowellenspektroskopie gehört die Untersuchung der Rotationsisomerie. Als Beispiel betrachten wir das *n*-Propylchlorid, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$. Diese Molekel besitzt zwei *Rotationsisomere*, die man als *trans*- und *gauche-Konformere* bezeichnet (Abb. 17.8a). Das Mikrowellenspektrum von 27 GHz bis 39 GHz ist in Abb. 17.8b gezeigt. Die sehr scharfen Rotationslinien gehören zum *trans*-Konformeren, die etwas breiteren Linien zum *gauche*-Konformeren. Die Feinaufspaltung der Linien ist auf die unterschiedlichen Trägheitsmomente der Molekeln mit ^{35}Cl und ^{37}Cl zurückzuführen (*Isotopeneffekt*).

Lineare Molekeln

Molekel	Bindung	r_0/nm	Bindung	r_0/nm
ClCN	C—Cl	0,1629	C—N	0,1163
BrCN	C—Br	0,1790	C—N	0,1159
HCN	C—H	0,1064	C—N	0,1156
OCS	C—O	0,1161	C—S	0,1560
NNO	N—N	0,1126	N—O	0,1191

Symmetrische Kreisel

Molekel	Bindungswinkel	Bindung	r_0/nm	Bindung	r_0/nm
CHCl_3	Cl—C—Cl $110^\circ 24'$	C—H	0,1073	C—Cl	0,1767
CH_3F	H—C—H $110^\circ 0'$	C—H	0,1109	C—F	0,1385
SiH_3Br	H—Si—H $111^\circ 20'$	Si—H	0,157	Si—Br	0,2209

Tab. 17.3 Bindungslängen (Gleichgewichtskernabstände) und Bindungswinkel, berechnet aus Mikrowellenspektren. (Eine umfassende, 5bändige Sammlung von Mikrowellenspektren mit Quantenzahlen, Frequenzangaben und daraus berechneten Molekelkonstanten wurde als *NBS Monograph 70, Microwave Spectral Tables* (1964–1969) publiziert; zu beziehen durch US Government Printing Office, Washington, D. C.)

Schwere Molekeln haben große Trägheitsmomente [17.22]; die Energie ihrer reinen Rotationsübergänge ist daher niedrig und liegt so weit im fernen *IR*, daß die gewöhnlichen *IR*-Spektrophotometer ($4000 \cdots 200 \text{ cm}^{-1}$) zu ihrer Messung nicht ausreichen. Durch die Entwicklung von Mikrowellentechniken ist jedoch der *FIR*-Bereich leicht zugänglich geworden. Mit den aus den Mikrowellenspektren erhaltenen Trägheitsmomenten können wir die Kernabstände in Molekeln mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2 \text{ pm}$ bestimmen. Tab. 17.3 zeigt einige Beispiele.

9. Innere Rotationen

Bei bestimmten mehratomigen Molekeln lassen sich die inneren Freiheitsgrade nicht in Schwingungen und Rotationen trennen. Als Beispiele betrachten wir Ethen und Ethan. Die Orientierung der zwei Methylengruppen in $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ wird durch die Doppelbindung festgelegt; wir haben also eine Torsionsschwingung (twisting) um die Bindung, aber keine vollständige Rotation. Beim Ethan ist jedoch eine *innere Rotation* der Methylgruppen um die Einfachbindung möglich. Hierbei geht ein Schwingungsfreiheitsgrad verloren, dafür tritt ein Freiheitsgrad der inneren Rotation auf. Eine solche Rotation ließe sich theoretisch leicht behandeln, wenn sie völlig ungehindert stattfinden könnte. In Wirklichkeit müssen jedoch bei solchen Rotationen mehrere Energiebarrieren überwunden werden; so zeigt die Potentialkurve des Ethans bei der Drehung einer Methylgruppe um 360° drei gleich hohe Maxima.

Wenn diese Potentialwälle $\ll kT$ sind (freie innere Rotation), dann gilt für die Energieniveaus

$$E = \hbar^2 K^2 / 2I_r \quad [17.30]$$

Hierin sind K eine Quantenzahl und I_r das *reduzierte Trägheitsmoment*. Wenn die beiden Teile der Molekel koaxiale symmetrische Kreisel sind (CH_3-CCl_3), gilt die folgende Beziehung:

$$I_r = \frac{I_A I_B}{I_A + I_B}$$

I_A und I_B sind die Trägheitsmomente der beiden rotierenden Gruppen um die gemeinsame, innere Drehachse. Aus [14.46] und [14.47] erhalten wir für die Zustandssumme der freien inneren Rotation:

$$\begin{aligned} z_{fr} &= \frac{1}{s'} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-K^2 \hbar^2 / 2I_r kT) dK \\ &= \frac{1}{s'} \left(\frac{2\pi I_r kT}{\hbar^2} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad [17.31]$$

Als Beispiel für eine Molekel mit freier innerer Rotation wurde das Cadmiumdimethyl gefunden: $\text{H}_3\text{C}-\text{Cd}-\text{CH}_3$.

Für diese Molekel wurden die folgenden Entropiebeiträge berechnet (298 K):

Translation und Rotation	253,80 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Schwingung	36,65 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Freie innere Rotation	12,26 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Gesamte statistische Entropie S_{298}^\ominus	302,71 J K ⁻¹ mol ⁻¹

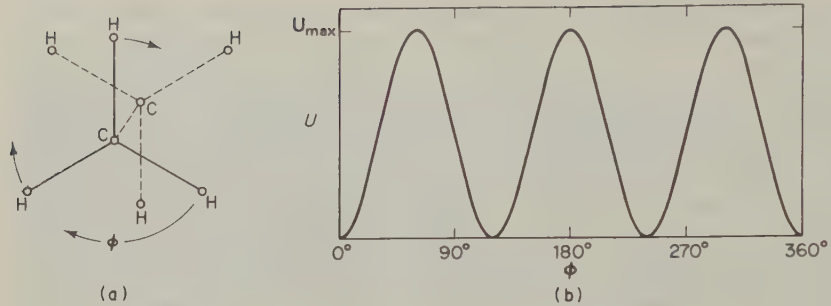


Abb. 17.9 (a) Orientierung der CH₃-Gruppen im CH₃-CH₃; (b) Potentielle Energie des Ethans als Funktion der Orientierung der CH₃-Gruppen.

Die nach dem III. Hauptsatz berechnete Entropie betrug $302,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; die ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem statistischen Wert bestätigt für diesen Fall die Hypothese der freien inneren Rotation.

Weicht die unter der Annahme freier Rotation berechnete Entropie von dem nach dem III. Hauptsatz berechneten Wert ab, dann müssen wir die Möglichkeit einer *gehinderten inneren Rotation* mit einer Energiebarriere $> kT$ in Betracht ziehen. Als Beispiel betrachten wir das Ethan (Abb. 17.9a). Die gezeigte Konformation entspricht einem Minimum der potentiellen Energie ($U = U_0$). Drehen wir eine CH₃-Gruppe aus dieser Konformation relativ zur andern um 60° , dann stehen die H-Atome der beiden Methylgruppen jeweils übereinander, und die potentielle Energie der Molekel hat ein Maximum erreicht ($U = U_{\max}$). Abb. 17.9(b) zeigt

Molekel	Bindung	Barriere kJ mol^{-1}
(CH ₃) ₂ O	C—O	10,8
CH ₃ —CH ₃	C—C	11,5
CH ₃ CCl ₃	C—C	11,3
(CH ₃) ₂ S	C—S	8,79
(CH ₃) ₃ SiH	C—Si	7,66
CH ₃ SiH ₃	C—Si	6,99
(CH ₃) ₂ SiH ₂	C—Si	6,95
CH ₃ SH	C—S	5,36
CH ₃ OH	C—O	4,48
CH ₃ COF	C—C	4,35
CH ₃ —CHO	C—C	4,90
CH ₃ —CH ₂ ·CH ₃	C—C	14,9
CH ₃ —CH=CH ₂	C—C	8,28
CH ₃ —CH ₂ ·Cl	C—C	15,4

Tab. 17.4 Höhe der Energiebarriere bei der inneren Rotation verschiedener Molekeln um eine einfache Bindung.

die Änderung von U mit dem Drehwinkel φ . Die potentielle Energie in Abhängigkeit vom Drehwinkel gehorcht der folgenden Beziehung:

$$U = \frac{1}{2} U_{\max} (1 - \cos \gamma \varphi) \quad [17.32]$$

Der Strukturfaktor γ berücksichtigt die Zähligkeit der Achse, um die gedreht wird; bei Ethan ist $\gamma = 3$. Tab. 17.4 zeigt einige Werte von U_{\max} für verschiedene Molekeln.

Für den Fall einer gehinderten inneren Rotation gibt es keine einfache Formel für die Zustandssumme. Es ist in jedem Fall notwendig, das quantenmechanische Problem für die Energieniveaus zu lösen und anschließend die Summierung für z durchzuführen. Die Mikrowellenspektroskopie hat sich auch bei der Untersuchung innerer Rotationen als sehr wichtiges Werkzeug erwiesen. Bei einfachen Molekeln mit Methylgruppen spalten einige der reinen Rotationsübergänge in Dubletts auf, die gewöhnlich einen Abstand von einigen MHz besitzen. Diese Aufspaltung ist auf eine Rotation der Methylgruppen zurückzuführen; die jeweilige Höhe der Energiebarriere läßt sich aus dem Abstand der Dubletts mit einer Genauigkeit von 5% berechnen. Einige der so bestimmten Werte finden sich in Tab. 17.4. Solche experimentelle Werte stellen einen Ansporn für die molekulare Quantenmechanik dar, und es ist zu hoffen, daß sie sich bei einer Verbesserung der theoretischen Methodik auch berechnen lassen werden*.

10. Rotationsschwingungsspektren und Schwingungsniveaus

Wenn wir von den $3N$ Freiheitsgraden der N Atome in einer nichtlinearen Molekel drei Translationen und drei (äußere) Rotationen abziehen, dann bleiben $3N - 6$ Grundschnwingungen der Molekel übrig. Welche hiervon durch Absorption von Infrarotlicht oder durch Ramanstreuung kurzwelligerer Strahlung aktiviert werden können, bestimmen die Molekelsymmetrie und die Symmetrie der betrachteten Schwingungen (*Auswahlregeln*). Für die Anregung durch Absorption (Auftreten einer Absorptionsbande) ist es notwendig, daß sich das Dipolmoment der Molekel im Ablauf der Schwingung ändert. Für die Anregung durch Streuung (Auftreten einer Ramanlinie) muß sich die Polarisierbarkeit der Molekel im Ablauf der betrachteten Schwingung ändern.

Grundschnwingungen treten im mittleren Infrarotbereich auf, der durch moderne Gitterspektrophotometern zugänglich ist (meist $4000 \cdots 200 \text{ cm}^{-1}$). Noch etwas weiter ins Langwellige erstreckt sich der Meßbereich der *FIR*- und der Raman-spektrophotometer.

Das Schwingungsspektrum einer Molekel ist – mit kleinen Einschränkungen – ein getreues Abbild der Molekelstruktur. Die Methoden der Schwingungsspektro-

* Über die Mikrowellenspektroskopie bei der Untersuchung innerer Rotationen berichtete E. B. WILSON, *Science* 162 (1968) 59. Mit der theoretischen Berechnung der Rotationsbarrieren beim Ethan befaßte sich R. M. PITZER, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1995.

skopie, vor allem die *IR*-Spektroskopie, haben daher eine außerordentliche Bedeutung sowohl für die Entwicklung der Theorien über die Molekularstruktur als auch in der praktischen analytischen Chemie (*angewandte Spektroskopie*) gewonnen.

Zu jedem Schwingungsniveau gehört ein Satz von Rotationsniveaus; ein bestimmter Schwingungsübergang erscheint im Spektrum daher nicht als einzelne Linie, sondern als mehr oder minder breite »Bande«. Bei Gasen läßt sich die Bandenstruktur in eine Vielzahl nahe beieinander liegender Linien auflösen, die zu den verschiedenen Rotationsniveaus gehören. Molekeln in kondensiertem Zustand üben starke Wechselwirkungen aufeinander aus und können keine freien Rotationen durchführen; die Zahl der – gehinderten – Rotationszustände wird daher so groß, daß die Bandenstruktur nicht mehr aufgelöst werden kann.

Eine schwingende Molekel, die vor allem Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem ersten Schwingungsniveau erleidet, kann in erster Näherung als harmonischer Oszillator aufgefaßt werden. Das quantenmechanische Problem des eindimensionalen, harmonischen Oszillators hatten wir in 14-4 behandelt; hiernach gilt für die Schwingungsniveaus die folgende Beziehung:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_0 \quad [14.25]$$

Die rücktreibende Kraft ist bei harmonischen Schwingungen direkt proportional der Elongation r . Die Potentialkurve hat daher die Form einer Parabel; ein (hypothetischer) harmonischer Molekeloszillator kann daher auch bei den höchsten Schwingungsamplituden nicht dissoziieren. Wir wissen, daß dies in Wirklichkeit nicht zutrifft. In klassischer Ausdrucksweise können wir sagen, daß mit zunehmender Elongation, also mit zunehmendem Kernabstand, die rücktreibende Kraft nicht mehr direkt proportional zur ersten, sondern mit einer kleineren Potenz der Elongation zunimmt. Schließlich braucht für eine weitere Vergrößerung des Kernabstandes keine Energie mehr aufgewendet zu werden: Die Atome fliegen auseinander, die Molekel dissoziiert. Die Potentialkurven realer Molekeln sehen daher aus wie die in Abb. 15.4; je höher die Schwingungsniveaus in dieser Potentialkurve liegen, um so kleiner wird das ΔE zwischen ihnen.

Mit einer solchen Potentialkurve lassen sich zwei verschiedene Dissoziationsenergien definieren. Die spektroskopische Dissoziationsenergie D_{eq} wird vom Minimum der Potentialkurve bis zur Asymptote gemessen. Die chemische Dissoziationsenergie D_0 ist definiert als die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand der Molekel ($v = 0$) und dem Energieniveau, bei dem die Dissoziation beginnt. Es ist daher definitionsgemäß

$$D_{eq} = D_0 + \frac{1}{2}h\nu_0 \quad [17.33]$$

Für die Energieniveaus in der Potentialkurve eines anharmonischen Oszillators gilt die folgende Exponentialreihe:

$$E_v = h\nu_0 \left[(v + \frac{1}{2}) - x_0(v + \frac{1}{2})^2 + y_0(v + \frac{1}{2})^3 - \dots \right]$$

Wenn wir nur den ersten anharmonischen Term mit der *Anharmonizitätskonstante* x_0 berücksichtigen, erhalten wir die folgende einfache Beziehung:

$$E_v = hv_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad [17.34]$$

Mit zunehmender Quantenzahl rücken die Energieniveaus zusammen (vgl. Abb. 15.4). Da zu jedem dieser Schwingungsniveaus ein Satz nahe beieinander liegender Rotationsniveaus gehört, kann man nicht selten jenes Energieniveau bestimmen, das kurz vor dem Beginn des Kontinuums liegt. Auf diese Weise läßt sich dann die Dissoziationsenergie einer Molekel berechnen. Die hierfür benötigten Daten erhalten wir aus den langen Progressionen von Rotationsschwingungsbanden in elektronischen Absorptions- oder Emissionsspektren (17-19).

11. Rotationsschwingungsspektren zweiatomiger Molekeln

Eine zweiatomige Molekel hat nur einen Schwingungsfreiheitsgrad und daher auch nur eine Grundschiwingung mit der Frequenz ν_0 . Um Schwingungsquanten $h\nu_0$ absorbieren oder emittieren zu können, muß die Molekel ein permanentes Dipolmoment besitzen. Dies geht auch aus Gleichung [17.19] hervor, in der beim Fehlen eines Dipolmomentes die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindet. Molekeln wie NO und HCl absorbieren und emittieren daher *IR*-Strahlung, homonukleare Molekeln wie H_2 und Cl_2 jedoch nicht*.

Für den harmonischen Oszillator gilt die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$; es dürfen also nur Übergänge zwischen benachbarten Schwingungsniveaus stattfinden. Diese Auswahlregel ist für den anharmonischen Oszillator nicht so streng, es finden also auch Übergänge mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ statt (Obertöne). Bei diesen ist jedoch die Übergangswahrscheinlichkeit sehr viel kleiner, so daß Oberschwingungen sehr viel kleinere Intensitäten besitzen als Grundschiwingungen mit $\Delta v = \pm 1$ (Ausnahme: FERMI-Resonanz). Ähnliches gilt für Kombinationsschwingungen in polyatomigen Molekeln.

Das *Rotationsschwingungsspektrum* einer zweiatomigen Molekel besteht, wie schon erwähnt, nicht aus einer einzigen Linie, sondern aus einer Reihe von nahe beieinander liegenden Linien unterschiedlicher Intensität. Es kommt durch Übergänge zwischen Rotationsniveaus zustande, die zu verschiedenen Schwingungsniveaus gehören. Für ein Rotationsschwingungsniveau gilt, wenn man das Modell eines harmonischen Oszillators und starren Rotators zugrunde legt:

$$E_{vr} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + BhJ(J+1) \quad [17.35]$$

* Dies gilt nicht für höhere Drücke, bei denen durch die häufigen Zusammenstöße so viele Molekeln ein schwaches induziertes Dipolmoment erhalten, daß auch Gase aus homonuklearen Molekeln *IR*-Absorptionen zeigen.

Für einen Übergang zwischen einem höheren Niveau v', J' und einem niedrigeren Niveau v'', J'' gilt daher in erster Näherung:

$$\Delta E_{vr} = (v' - v'')h\nu_0 + B'hJ'(J' + 1) - B''hJ''(J'' + 1) \quad [17.36]$$

Hierbei ist zu beachten, daß wir für den oberen und unteren Zustand verschiedene Rotationskonstanten B' und B'' verwenden, da die Trägheitsmomente der Molekel in verschiedenen Schwingungszuständen einen unterschiedlichen Wert besitzen.

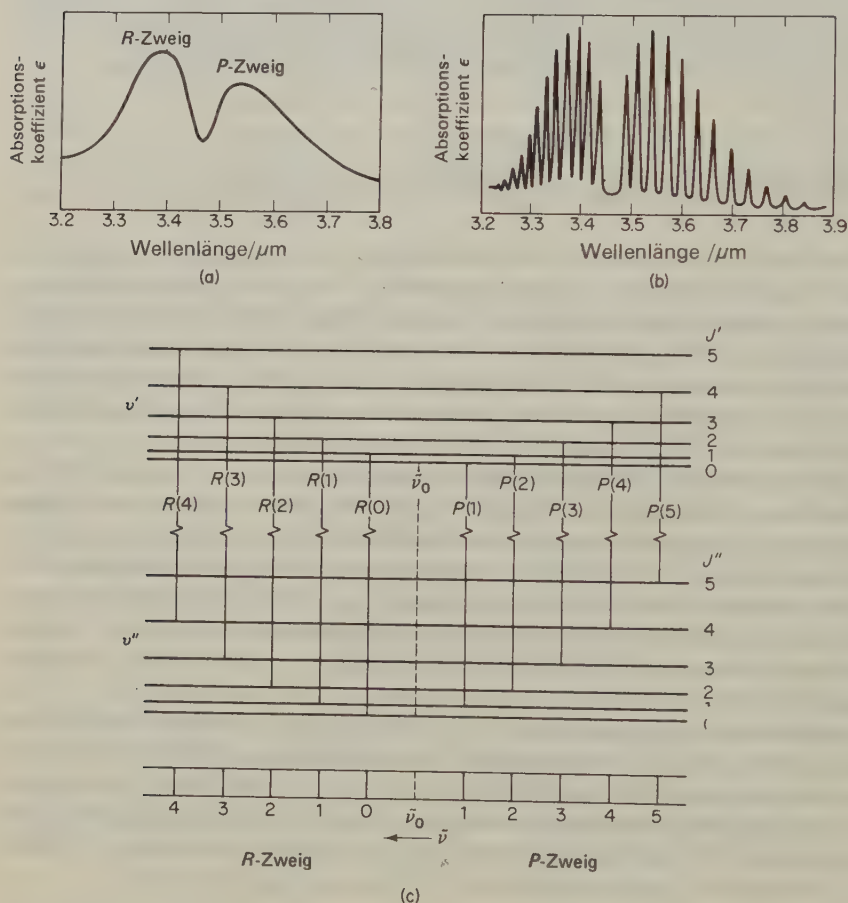


Abb. 17.10 (a) Grundswingungsbande des HCl im nahen IR bei niedriger Auflösung. (b) Dieselbe Bande bei hoher Auflösung (Rotationsstruktur). (c) Diagramm der Energieniveaus des HCl mit den aufgelösten P- und R-Zweigen. Hierbei ist zu beachten, daß die Abstände zwischen den Niveaus mit $v''=0$ und $v'=1$ in Wirklichkeit viel größer sind; dies ist durch die Zickzacklinien angedeutet. Den *Bandenursprung* kennzeichnet man mit $\tilde{\nu}_0$ (an der Stelle des hier fehlenden Q-Zweigs).

Für Übergänge zwischen den Rotationsschwingungsniveaus gemäß [17.36] gilt die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$. Wenn, was sehr selten ist, eine zweiatomige Molekel bei Rotation um die Molekelachse, welche die Kerne verbindet, ebenfalls ein Trägheitsmoment besitzt, sind auch Übergänge mit $\Delta J = 0$ erlaubt. Ein Beispiel hierfür ist das NO mit seinem $^2\Pi$ -Grundzustand*.

Eine Rotationsschwingungsbande kann also aus insgesamt drei Zweigen bestehen:

$$J' - J'' = \Delta J = +1 \quad R\text{-Zweig}$$

$$J' - J'' = \Delta J = -1 \quad P\text{-Zweig}$$

$$J' - J'' = \Delta J = 0 \quad Q\text{-Zweig}$$

Als Beispiel für ein Rotationsschwingungsspektrum ohne Q -Zweig ist in Abb. 17.10 das Absorptionsspektrum des HCl im Bereich um 2886 cm^{-1} gezeigt. Diese Bande ist auf Übergänge zwischen $v'' = 0$ und $v' = 1$ zurückzuführen. Bei niedriger Auflösung hat diese Bande die Form einer BJERRUMSchen Doppelbande (a). Bei hoher Auflösung (b) wird die Feinstruktur sichtbar. Jede Linie gehört zu einem bestimmten Wert von J' oder J'' . Offensichtlich sind die Übergangswahrscheinlichkeiten verschieden; dabei fällt auf, daß die Linien größter Intensität nicht die mit $J = 0$, sondern die mit $J = 3$ und 4 sind.

Für den Übergang $v(0 \rightarrow 1)$ in HCl gilt:

$$\nu = c\tilde{\nu} = (2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})(2886 \text{ cm}^{-1}) = 8,65 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

Diese Grundschiebungsfrequenz ist etwa 100 mal so groß wie die aus dem FIR -Spektrum gefundene Rotationsfrequenz. Für die Kraftkonstante eines harmonischen Oszillators dieser Frequenz erhalten wir nach [14.13]:

$$f = 4\pi^2 \nu^2 \mu = 4,77 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$$

Dies entspricht, im makroskopischen Modell, einer Spiralfeder, die wir um 1 m gedehnt haben und die nun mit einer Kraft von 477 kg m s^{-2} ($48,6 \text{ kg}$ im Schwerfeld der Erde) an unseren Händen zieht.

Potentialkurven wie die in Abb. 15.4 gezeigte sind bei chemischen Diskussionen sehr nützlich. Sie lassen sich durch die folgende empirische Funktion von P. M. MORSE konstruieren:

$$U(r - r_0) = D_{eq} [1 - \exp - \beta(r - r_0)]^2 \quad [17.37]$$

Für die hierin auftretende Konstante β gilt in molekularen Parametern:

$$\beta = \pi \nu_0 \left(\frac{2\mu}{D_{eq}} \right)^{1/2}$$

* Andere Beispiele mit einem $^2\Pi$ -Grundzustand sind SnF, PO, CH, OH und HCl^+ ; einen $^3\Pi$ -Grundzustand haben TiO, C_2 und BN.

Hierin ist μ die reduzierte Masse der Molekel. Wenn man die potentielle Energie in der Schrödingergleichung durch die Morsefunktion substituiert, entsprechen die für den Oszillator erhaltenen Energieniveaus jenen in [17.34].

12. Schwingungsspektrum des Kohlendioxids

Eine polyatomige Molekel braucht kein permanentes Dipolmoment, um ein Infrarotspektrum zu besitzen; gefordert wird jedoch, daß sich im Verlauf einer Schwingung das Dipolmoment der Molekel oder der schwingenden Molekelgruppe ändere, damit Strahlung absorbiert oder emittiert wird. So ist CO_2 eine lineare

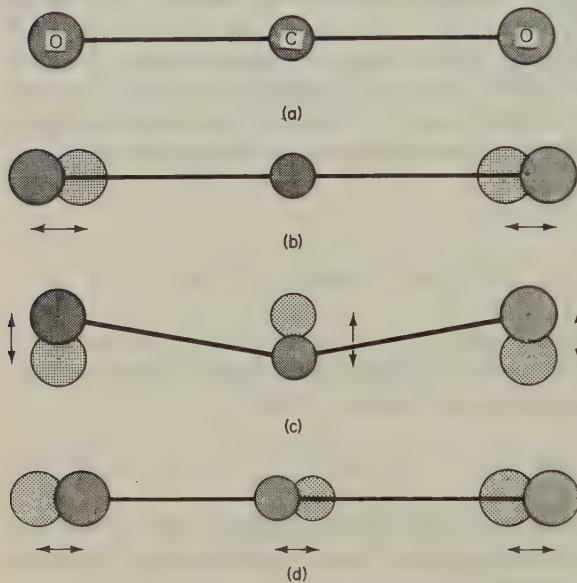


Abb. 17.11 Die CO_2 -Molekel und ihre Schwingungsmöglichkeiten. (a) Im Grundzustand ist die Molekel linear und besitzt ein Symmetriezentrum. (b) Bei der ramanaktiven, symmetrischen Streckschwingung bewegen sich die O-Atome gegenläufig in der Hauptachse der Molekel. (c) Bei der IR-aktiven, zweifach entarteten Biegeschwingung schwingen die Atome senkrecht zur Molekülachse, die O-Atome jeweils in gleicher, das C-Atom in entgegengesetzter Richtung. Die hier in der Papierebene liegende Schwingung kann durch einfache Transformation in eine senkrecht durch die Papierebene gehende Schwingung verwandelt werden (Entartung). (d) Bei der IR-aktiven, antisymmetrischen Streckschwingung schwingen die Atome wieder in der Molekülachse, die O-Atome jedoch in der einen, das C-Atom gleichzeitig in der entgegengesetzten Richtung. Der Schwingungszustand der CO_2 -Molekel läßt sich durch drei Quantenzahlen v_1 , v_2 und v_3 beschreiben und wird gewöhnlich in der Form (v_1, v_2, v_3) geschrieben. Hierin bedeutet v_1 die Zahl der Schwingungsquanten für die symmetrische Streckschwingung, v_2 die Zahl der Schwingungsquanten für die Biegeschwingung und v_3 die Zahl der Schwingungsquanten für die antisymmetrische Streckschwingung. Wegen der zweifachen Entartung hat die Biegeschwingung das doppelte statistische Gewicht wie jede der beiden anderen Schwingungen.

Molekel ohne permanentes Dipolmoment. Sie muß $3N - 5 = 4$ Grundschnwingungen besitzen (Abb. 17.11). Im Verlauf der symmetrischen Streckschwingung ν_1 tritt kein resultierendes Dipolmoment auf, jedoch ändert sich die Polarisierbarkeit. Diese Schwingung ist daher *infrarotinaktiv* und *ramanaktiv*. Die zweifach entartete Biegeschwingung ν_2 ruft ein Dipolmoment hervor; sie ist daher *infrarotaktiv* und verursacht eine Grundschnwingungsbande bei 667 cm^{-1} . Auch bei der antisymmetrischen Streckschwingung ν_3 wird ein Dipolmoment induziert; die zugehörige Absorptionsbande liegt bei 2349 cm^{-1} . Die Streckschwingung hat hier, wie in allen anderen Fällen, eine wesentlich höhere Frequenz als irgendeine Biegeschwingung der Molekel: Eine Molekel läßt sich leichter durch Änderung der Valenzwinkel als durch Strecken oder Stauchen deformieren. Valenzkraftkonstanten sind also größer als die Deformationskraftkonstanten derselben Molekel. (Unter einer Deformation in diesem Sinne wollen wir die Veränderung eines Winkels zwischen zwei Bindungen verstehen.)

Im IR-Spektrum des CO_2 treten zusätzlich zu den Absorptionsbanden der Grundschnwingungen viele Kombinationsschnwingungen und Obertöne auf; diese besitzen jedoch niedrigere Intensitäten als die Grundschnwingungen. Ihr Auftreten zeigt, daß die für den harmonischen Oszillator gültige Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ auf den anharmonischen Oszillator nicht streng angewandt werden kann. Bei der Analyse eines IR-Spektrums diskutiert man zunächst die verschiedenen möglichen Molekelstrukturen und -symmetrien der untersuchten Substanz und die sich daraus ergebenden Grundschnwingungen. Aus der Molekelsymmetrie ergeben sich

Wellenzahl cm^{-1}	Schwingungsquantenzahlen (ν_1, ν_2, ν_3)		Zuordnung*
	Ausgangszustand	Endzustand	
667	000	010	Grundschnwingung δ (Biegeschwingung)
961	100	001	Kombinationsschnwingung $\nu_{as} - \nu_s$
1064	020	001	Kombinationsschnwingung $\nu_{as} - 2\delta$
1932	000	030	Oberschnwingung 3δ
2076	000	110	Kombinationsschnwingung $\nu_s + \delta$
2137	010	200	Kombinationsschnwingung $2\nu_s - \delta$
2349	000	001	Grundschnwingung ν_{as} (antisymmetrische Streckschwingung)
3609	000	021	Kombinationsschnwingung $2\delta + \nu_{as}$
4984	000	121	Kombinationsschnwingung $\nu_s + 2\delta + \nu_{as}$
5109	000	201	Kombinationsschnwingung $2\nu_s + \nu_{as}$
6351	000	221	Kombinationsschnwingung $2\nu_s + 2\delta + \nu_{as}$
6978	000	003	Oberschnwingung $3\nu_{as}$
11497	000	005	Oberschnwingung $5\nu_{as}$

* s: symmetrisch, as: antisymmetrisch

Tab. 17.5 Zuordnung einiger IR-Absorptionsbanden des CO_2 . (Aus dem Tabellenwerk Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Springer, Berlin 1951)

die Auswahlregeln für das *IR*- und Ramanspektrum; bei kristallinen Stoffen ist die röntgenographische Elementarzelle zugrunde zu legen. Die Auswahlregeln sind um so strenger, je höher die Symmetrie einer Molekel ist. Bei Vorhandensein eines Symmetriezentrums gilt das Ausschlußprinzip: Eine bestimmte *IR*-aktive Schwingung ist ramaninaktiv und umgekehrt. Durch Vergleich des gemessenen Spektrums – unter Berücksichtigung von Lage, Intensität und Form der Banden – mit den für verschiedene Strukturen geforderten Schwingungen ergibt sich oft schon ohne genauere Berechnungen eine Präferenz für eine bestimmte Struktur. – Die Zuordnung einiger Banden im CO_2 -Spektrum zeigt Tab. 17.5.

13. Laser

Das Wort *Laser* ist ein Akronym der englischen Bezeichnung »Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation«. Die stimulierte Emission von Laserlicht wird durch die Größe des EINSTEINSchen Koeffizienten B_{mn} gemessen (17-3). Abb. 17.12 zeigt schematisch, wie eine Lichtwelle der charakteristischen Frequenz ν in ein Medium eindringen und eine elektromagnetische Störung solcher Molekeln bewirken kann, die sich in einem angeregten Zustand befinden; durch diese elektromagnetische Stimulierung emittieren die Molekeln eine Strahlung, die mit der einfallenden Strahlung genau in Phase steht und frequenzgleich ist. Die stimulierte Emission ist invers zur Absorption. Wenn, nach der klassischen Vorstellung, eine Lichtwelle ein bestimmtes Medium durchsetzt und dieses Medium einen Teil des Lichtes absorbiert, dann hat die durchgelassene Lichtwelle eine niedrigere Amplitude, bleibt aber in Frequenz und Phase unverändert. Bei einer stimulierten Emission ist die durchgelassene Welle in Frequenz und Phase unverändert, hat aber eine höhere Amplitude.

Bei normalen Bedingungen (Umgebungstemperatur) befindet sich in einem System nur ein kleiner Bruchteil der Molekeln in einem angeregten (elektronischen oder Schwingungs-)Zustand. Um durch ein solches System eine Lichtverstärkung durch stimulierte Emission zu erhalten, müssen wir zuvor eine *Besetzungsumkehr* in den Molekeln des Mediums erzeugen; es sollen sich also mehr Molekeln im energetisch höheren Zustand des betrachteten Überganges befinden. Um dies zu erreichen, muß die Wahrscheinlichkeit für eine spontane Emission sehr klein sein (verbotener Übergang). Seit der Entdeckung des Lasereffekts durch CHARLES H. TOWNES an der Columbia University (1954)* wurden viele Arten von Lasern untersucht. Manchmal erzielt man die Populationsinversion durch *optisches Pumpen*, manchmal durch elektrische Entladungen und in gewissen Fällen – dies ist für den Chemiker besonders interessant – durch eine chemische Reaktion, die angeregte Molekeln erzeugt.

* TOWNES untersuchte das Phänomen im Mikrowellenbereich und nannte es »Maser action«. Der erste Laser mit sichtbarem Licht wurde 1960 von MAIMAN gebaut.

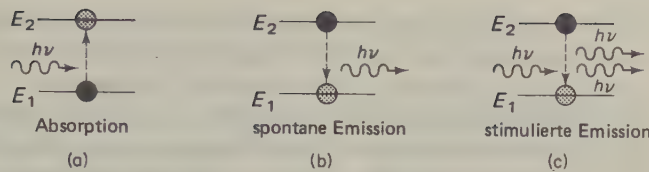


Abb.17.12 Vergleich der stimulierten Photonenemission (Laser-Mechanismus) mit Absorption und spontaner Emission. Wenn eine Molekel, die sich im Grundzustand befindet (schwarzer Punkt links), ein Photon absorbiert (gewellter Pfeil), dann wird sie in einen Zustand höherer Energie versetzt. Die angeregte Molekel kann anschließend Strahlung spontan emittieren, also unter Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehren (b). Eine angeregte Molekel kann aber auch durch ein auftreffendes Photon zur Emission stimuliert werden. Zusätzlich zum stimulierenden Photon erhalten wir dann noch ein weiteres Photon derselben Wellenlänge (c); die Molekel kehrt in den Grundzustand zurück. Dieser Vorgang ist von besonderer Bedeutung bei Molekeln, die einen angeregten Zustand von hoher Lebensdauer besitzen.

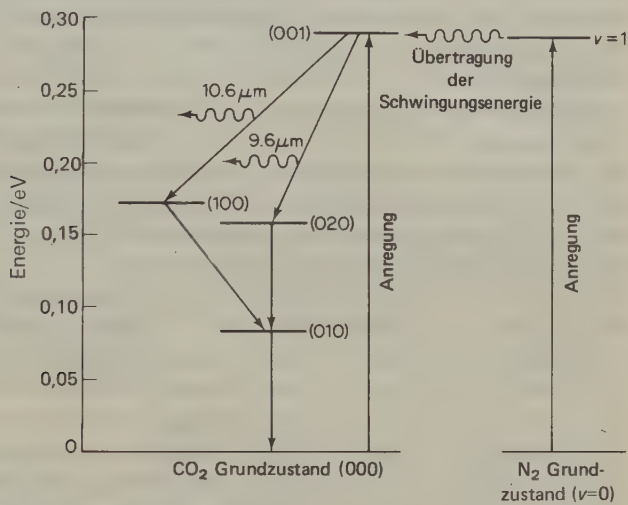


Abb. 17.13 Energieniveaus beim CO_2 -Laser. Durch Zugabe von Stickstoff zu einem CO_2 -Laser erzielt man eine selektive Anregung der CO_2 -Molekeln (Anhebung auf das obere Laserniveau). Der Stickstoff als zweiatomige Molekel hat nur einen Schwingungsfreiheitsgrad; mit einer Schwingungsquantenzahl (ν) lassen sich seine Schwingungsenergieniveaus vollständig beschreiben. N_2 -Molekeln werden durch Elektronenstoßanregungen bei niederem Druck (Glimmentladung) leicht vom Grundzustand ($\nu=0$) auf den ersten Anregungszustand ($\nu=1$) angehoben. Da die hierbei aufgenommene Anregungsenergie nahezu so groß ist wie die Anregungsenergie der CO_2 -Molekel im (001)-Zustand, kann die Schwingungsenergie beim Zusammenstoß zwischen angeregten N_2 -Molekeln ($\nu=1$) und CO_2 -Molekeln im Grundzustand (000) übertragen werden. Bei solch einem Zusammenstoß kehrt die N_2 -Molekel in ihren Grundzustand zurück, indem sie ein $h\nu$ an die CO_2 -Molekel abgibt. Die CO_2 -Molekel kehrt über den (100)- und (010)- oder über den (020)- und (010)-Zustand in den Grundzustand (000) zurück. Am häufigsten findet der mit einer Emission von $10,6\,\mu\text{m}$ verknüpfte Übergang statt. Die niedrigeren Zustände werden durch Kollisionen desaktiviert, bei denen Schwingungsenergie in Translationsenergie verwandelt wird. (Aus *Lasers and Light* Hrsg. A. L. Schawlow, W. H. Freeman & Co., San Francisco 1969. Copyright 1969 bei *Scientific American*, alle Rechte vorbehalten.)

Wir wollen das Laserprinzip am Beispiel des $\text{N}_2\text{-CO}_2$ -Lasers erläutern. Dieser Laser beruht auf der (angenäherten) Frequenzgleichheit von $\nu(\text{N}_2)$ (2322 cm^{-1}) und $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ (2349 cm^{-1}); der spontane Übergang $v = 1 \rightarrow v = 0$ unter Emission von *IR*-Licht ist beim N_2 verboten. Abb. 17.13 zeigt die Schwingungsniveaus der CO_2 -Molekel und das erste Schwingungsniveau des N_2 . Die drei Quantenzahlen (v_1, v_2, v_3) beziehen sich auf die symmetrische Streckschwingung, die Biegeschwingung und die antisymmetrische Streckschwingung (Abb. 17.11). In Abb. 17.13 wurde die Rotationsfeinstruktur nicht gezeigt; tatsächlich gehört zu jedem Schwingungsniveau ein Satz von nahe beieinander liegenden Rotationsniveaus. Das (001)-Niveau des CO_2 kann direkt angeregt werden, wenn man eine elektrische Entladung durch CO_2 schickt; noch wirksamer ist jedoch eine Mischung aus N_2 und CO_2 . Zunächst wird das N_2 durch Elektronenstoßanregung auf sein erstes Schwingungsniveau gehoben; anschließend gibt es die Schwingungsenergie an CO_2 ab ($000 \rightarrow 001$). Da N_2 eine homonukleare zweiatomige Molekel ohne Dipolmoment ist, kann sie ihre Anregungsenergie nicht durch Strahlung, sondern nur durch Kollisionen mit CO_2 -Molekeln loswerden. Wenn die jeweiligen Energieniveaus gleich oder nahezu gleich sind, spricht man von *Resonanzkollisionen* (CO_2/N_2).

Vom Zustand (001) aus sind zwei mit Emission von Strahlung verknüpfte Übergänge möglich (Abb. 17.13), entweder auf den Zustand (100) ($10,6\text{ }\mu\text{m}$) oder auf den Zustand (020) ($9,6\text{ }\mu\text{m}$); der erstere Übergang ist etwa 10mal so wahrscheinlich. Die in niedrigeren Schwingungsniveaus befindlichen CO_2 -Molekeln verlieren ihre Anregungsenergie meist durch Kollisionen, bei denen Schwingungsenergie in Translationsenergie verwandelt wird.

Für praktische Zwecke ist es möglich, die Leistung des CO_2 -Lasers fast ausschließlich auf den zum *P*-Zweig gehörenden Übergang einzustellen, meist vom Rotations-schwingungszustand $P(J = 20)$ aus ($10,59\text{ }\mu\text{m}$). Typische CO_2 -Laser sind etwa 2 m lang und besitzen eine Leistung von etwa 150 W. Es sind jedoch auch schon gewaltige CO_2 -Laser mit Leistungen von mehreren kW konstruiert worden. Mit diesen schon furchterregenden Strahlern lassen sich innerhalb weniger Sekunden Stahlplatten von 1 cm Dicke durchbohren. Möglichkeiten der Nachrichtenübermittlung und anderer Anwendungen für Laserstrahlung werden derzeit untersucht.

14. Normalschwingungen (normal modes)

Für die Beschreibung der Bewegungen eines einzelnen Teilchens im 3-dimensionalen Raum brauchen wir 3 Koordinaten; wir sagen, das Teilchen habe 3 *Freiheitsgrade*. N Teilchen im 3-dimensionalen Raum haben demnach $3N$ Freiheitsgrade. Sind die N Teilchen zu einer Molekel verknüpft, so besitzt diese 3 Translations- und $3N - 3$ innere *Freiheitsgrade*. Letztere lassen sich aufteilen in *Schwingungen* und *Rotationen*. Eine nichtlineare Molekel hat 3 Rotationsfreiheitsgrade, eine lineare nur deren 2, da die Rotation um die Molekelachse, die alle Atome

verbindet, die Koordinaten der Kerne unverändert läßt und deshalb undefiniert ist. Eine nichtlineare Molekel hat demnach $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade, eine lineare $3N-5$.

Das Schwingungsverhalten vielatomiger Molekeln mag man sich als eine Überlagerung der gekoppelten und gequantelten Schwingungen anharmonischer Oszillatoren in der Art von LISSAJOUS-Figuren vorstellen. Wir machen sicher keinen großen Fehler, wenn wir bei der mathematischen Behandlung vielatomiger Molekeln gekoppelte harmonische Oszillatoren annehmen (Beschränkung auf die Grundschrwingungen) und die Rotationsquantelung vernachlässigen (große Trägheitsmomente). Wir können uns dann vorstellen, eine schwingende Molekel in stroboskopischem Licht allmählich zunehmender Frequenz zu betrachten: Wann immer wir die Frequenz einer Komponente der überlagerten Schwingungen erreicht haben, scheint das Gebilde, das wir Molekel nennen, stillezustehen*. Diesen Schwingungskomponenten können wir nicht nur jeweils eine bestimmte Frequenz, sondern auch eine Bewegungsform zuordnen, die darstellbar und unserer Vorstellung zugänglich ist. Diese Bewegungsformen lassen sich nicht mehr in noch einfachere zerlegen; wir nennen sie *Normalschwingungen* (Schwingungen im Normalmodus, engl. *normal modes*). In diesem Abschnitt interessieren wir uns für Zahl und Art der Normalschwingungen einer Molekel in Abhängigkeit von deren Symmetrieeigenschaften.

Wir betrachten eine Molekel mit N Atomen. Die Lage jedes Kerns kann durch einen Satz von drei kartesischen Koordinaten (x_i, y_i, z_i) beschrieben werden. Insgesamt brauchen wir also $3N$ Koordinaten, um die jeweilige Lage aller Atome der Molekel zu beschreiben. Für die *kinetische Energie* unserer Molekel mit den Atomen der Masse m_i gilt (vgl. 1-5):

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (m_i \dot{x}_i^2 + m_i \dot{y}_i^2 + m_i \dot{z}_i^2) \quad [17.38]$$

Hier bezeichnen $\dot{x}_i = \frac{dx_i}{dt}$, $\dot{y}_i = \frac{dy_i}{dt}$ und $\dot{z}_i = \frac{dz_i}{dt}$ die Geschwindigkeitskomponenten des i -ten Atoms in der x -, y - und z -Richtung.

Wegen des besseren Verständnisses der nachfolgenden Betrachtungen wählen wir statt der unübersichtlichen Summenschreibweise der kinetischen Energie in [17.38] folgende Matrixschreibweise (s. Matrix S. 920):

$$2E_{\text{kin}} = \dot{\mathbf{x}}' \mathbf{M} \dot{\mathbf{x}} \quad [17.39]$$

Gleichung [17.39] ist lediglich eine andere Schreibweise von [17.38] und läßt sich durch Anwendung der Regeln der Vektor- und Matrizenrechnung in diese überführen.

* Dieses Bild entspricht durchaus dem der im Rhythmus der Musik tanzenden Gestalten in einer Diskothek: Wann immer die Frequenz des stroboskopischen Lichtes mit der Frequenz eines Körpers oder Körperteils übereinstimmt, scheint dieser bewegungslos zu erstarren.

$$2E_{\text{kin}} = (\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \dot{x}_2, \dot{y}_2, \dot{z}_2, \dots, \dot{x}_N, \dot{y}_N, \dot{z}_N) \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} m_1 & & & & & & & & \\ & m_1 & & & & & & & \\ & & m_1 & & & & & & \\ & & & m_2 & & & & & \\ & & & & m_2 & & & & \\ & & & & & m_2 & & & \\ & & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & m_N & \\ & & & & & & & & m_N & \\ & & & & & & & & & m_N \end{bmatrix}}_{\mathbf{M}} \underbrace{\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{y}_1 \\ \dot{z}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{y}_2 \\ \dot{z}_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \dot{x}_N \\ \dot{y}_N \\ \dot{z}_N \end{bmatrix}}_{\dot{\mathbf{x}}}$$

Für die Änderung der potentiellen Energie einer HOOKESchen Feder bei der Auslenkung r erhält man durch Integration von [1.6]

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} f r^2 \quad [17.40, \text{vgl. 1.7a}]$$

Bei Molekeln aus N Atomen entspricht die Federkraft der Bindungskraft; sie wird durch die Kraftkonstante f_{ii} für die i -te Bindung beschrieben. Für den Anteil der potentiellen Energie, der durch die $N-1$ möglichen Änderungen der Bindungslängen r_i zwischen den Atomen hervorgerufen wird, gilt

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} f_{ii} r_i^2 \quad [17.41]$$

Da die potentielle Energie einer Molekel auch durch die Bindungswinkel beeinflusst wird, müssen wir in [17.41] auch die $2N-5$ möglichen Winkeländerungen berücksichtigen und die Summation über die $3N-6$ inneren Freiheitsgrade durchführen (wir beschränken unsere Betrachtung auf nichtlineare Molekeln). Die Abstands- und Winkeländerungen r_i werden innere Koordinaten genannt und können quantitativ mittels geometrischer Betrachtungen abgeleitet werden. Die bisher nicht betrachteten Kopplungsmöglichkeiten zwischen den inneren Koordinaten (gekoppelte Federn) werden schließlich über die Kopplungskraftkonstanten f_{ij} eingeführt. Dann erhalten wir für die gesamte *potentielle Energie*

$$2E_{\text{pot}} = \sum_{\substack{i=1 \\ i=j}}^{3N-6} f_{ii} r_i^2 + \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{3N-6} f_{ij} r_i r_j \quad [17.42]$$

Auch hier ist es vorteilhafter, die Matrizenschreibweise einzuführen

$$2E_{\text{pot}} = \mathbf{r}' \mathbf{F} \mathbf{r} \quad [17.43]$$

mit $\mathbf{r}' = (r_1, r_2 \dots r_{3N-6})$ und \mathbf{r} als entsprechendem Spaltenvektor. In der Hauptdiagonale der Matrix \mathbf{F} stehen als Beitrag aus der ersten Summe in [14.42] die Kraftkonstanten f_{ii} . In den Nebendiagonalen finden sich die Kopplungskonstanten f_{ij} aus der zweiten Summe.

Um nun aus dem Ansatz für die potentielle und kinetische Energie eine übersichtliche Bewegungsgleichung herzuleiten, müssen wir die kartesischen Koordinaten in [17.39] in die inneren Koordinaten linear transformieren:

$$\mathbf{r} = \mathbf{B}\mathbf{x} \quad \text{und} \quad \mathbf{r}' = \mathbf{x}'\mathbf{B}' \quad [17.44]$$

Gemäß der Symbolik der Matrizenrechnung kennzeichnet \mathbf{B}' die zu \mathbf{B} transponierte Matrix.

Die Elemente der Matrix \mathbf{B} ergeben sich aus rein geometrischen Überlegungen zu den Längen- und Winkeländerungen während einer Schwingung. Wir lösen nun [17.44] nach \mathbf{x} und \mathbf{x}' auf und bilden die zeitlichen Ableitungen

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{r}} \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{x}}' = \dot{\mathbf{r}}' \mathbf{B}'^{-1} \quad [17.45]$$

Dann erhalten wir durch Einsetzen [17.44] in [17.39] die kinetische Energie in inneren Koordinaten:

$$2E_{\text{kin}} = \dot{\mathbf{r}}' (\mathbf{B}'^{-1} \mathbf{M} \mathbf{B}^{-1}) \dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{r}}' \mathbf{K} \dot{\mathbf{r}} \quad [17.46]$$

Die Komponenten k_{ij} der Matrix \mathbf{K} , die sich aus \mathbf{B} und \mathbf{M} berechnen lassen, werden reduzierte Massenfaktoren genannt. Wir wenden nun auf die beiden Ausdrücke für die kinetische [17.46] und potentielle Energie [17.43] die aus der Physik bekannte Gleichung von Lagrange

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} E_{\text{pot}} + \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{r}}} E_{\text{kin}} = \mathbf{O} \quad [17.47]$$

an und setzen für E_{pot} und E_{kin} die aus [17.43] und [17.46] sich ergebenden Werte ein. Aus

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{r}' \mathbf{F} \mathbf{r} + \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \dot{\mathbf{r}}' \mathbf{K} \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{O}$$

ergibt sich dann durch Differenzieren die gewünschte Bewegungsgleichung

$$\mathbf{F}\mathbf{r} + \mathbf{K}\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{O}. \quad [17.48]$$

Zur Lösung machen wir den Ansatz

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{l}_i \cos(\omega_i t + \varphi) \quad \text{mit} \quad \omega_i = 2\pi \nu_i \\ \ddot{\mathbf{r}} &= -\omega_i^2 \mathbf{r} = -\lambda_i \mathbf{r} \quad \text{mit} \quad \lambda_i = \omega_i^2 \end{aligned} \quad [17.49]$$

und erhalten durch Einsetzen in (17.48)

$$(\mathbf{F} - \lambda_i \mathbf{K}) \mathbf{l}_i = \mathbf{O} \quad [17.50]$$

oder mit $\mathbf{K}^{-1} = \mathbf{G}$

$$(\mathbf{GF} - \lambda_i \mathbf{E}) \mathbf{l}_i = \mathbf{O}. \quad [17.51]$$

Damit ist unser Schwingungsproblem auf ein Eigenwertproblem mit den $3N-6$ Eigenwerten λ_i mit den zugehörigen Eigenvektoren \mathbf{l}_i zurückgeführt. Diese Gleichung hat nur dann Lösungen, wenn die Säkular determinante verschwindet:

$$\det(\mathbf{GF} - \lambda_i \mathbf{E}) = 0. \quad [17.52]$$

Die Eigenwerte λ_i und damit die Frequenzen $\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}$ erhalten wir durch Lösung des Gleichungssystems (17.52). Hierzu wird bei den heutigen Computerprogrammen die \mathbf{GF} -Matrix diagonalisiert. Gleichung [17.51] läßt sich umformen zu:

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{LA} \quad [17.53]$$

Hierin ist \mathbf{L} die Matrix aus den Eigenvektoren \mathbf{l}_j und \mathbf{A} eine Diagonalmatrix aus den zugehörigen Eigenwerten. Die Matrix \mathbf{L} dient zur Definition der *Normalkoordinaten* $\mathbf{q}' = (q_1, q_2 \dots q_{3N-6})$:

$$\mathbf{r} = \mathbf{Lq} \quad \text{oder} \quad \mathbf{q} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{r} \quad [17.54]$$

Sind alle Eigenwerte λ_i verschieden, so ergeben sich durch Einsetzen von [17.54] in [17.46] und [17.42] für die kinetische und potentielle Energie besonders übersichtliche Ausdrücke:

$$\begin{aligned} 2E_{\text{pot}} &= \mathbf{q}' \mathbf{L}' \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{q} = \mathbf{q}' \mathbf{A} \mathbf{q} = \sum_i \mathbf{q}_i^2 \lambda_i \quad \text{und} \\ 2E_{\text{kin}} &= \dot{\mathbf{q}}' \mathbf{L}' \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} \dot{\mathbf{q}} = \dot{\mathbf{q}}' \dot{\mathbf{q}} = \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i^2 \end{aligned} \quad [17.55]$$

Nach den Regeln der Matrizenrechnung läßt sich \mathbf{L} so wählen, daß \mathbf{F} durch $\mathbf{L}' \mathbf{F} \mathbf{L}$ in \mathbf{A} und \mathbf{G}^{-1} durch $\mathbf{L}' \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}$ in \mathbf{E} überführt wird. Treten mehrfache Eigenwerte auf (Entartung), so läßt sich z.B. die potentielle Energie darstellen durch:

$$2E_{\text{pot}} = \sum_i \lambda_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k \sum_l^{g_k} q_{kl}^2 \quad [17.56]$$

Hierbei bezieht sich die einfache Indizierung auf nicht entartete Zustände und die doppelte Indizierung auf g -fache Entartung.

Durch Einführung der Normalkoordinaten lassen sich potentielle und kinetische Energie in einer quadratischen Form [17.55] darstellen, in der keine gemischten Produkte der Koordinaten auftreten, falls alle Eigenwerte von null verschieden sind. Wenden wir auf [17.55] die Gleichung von Lagrange an, so ergeben sich statt des gekoppelten Differentialgleichungssystems [17.48] nach Abzug der 6 Freiheitsgrade für Translationen und Rotationen $3N - 6$ entkoppelte Differentialgleichungen

$$\ddot{q}_j + \lambda_j q_j = 0 \quad \text{mit } j = 1, 2, \dots, 3N - 6$$

Diese lassen sich getrennt lösen und ergeben die Frequenzen der Normalschwingungen. Um von [17.50] über [17.54] nach [17.56] zu gelangen, muß die Symmetrie der betrachteten Molekel berücksichtigt werden. Dann kann [17.50], die wir als Ausgangsgleichung betrachten, wesentlich vereinfacht werden. Immer müssen jedoch die numerischen Werte für die Kraftkonstanten f_{ij} bekannt sein; eine solche Information steht aber selten zur Verfügung. Daher versuchen wir bei einer Berechnung der Normalfrequenzen, unter Verwendung geeigneter Modelle für Kraftfelder, vorläufige Kraftkonstanten zu finden, die zunächst eine grobe Bestimmung der Normalfrequenzen ermöglichen. Danach können die Kraftkonstanten durch Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Frequenzen angepaßt werden.

In Wirklichkeit ist unser Problem meist entgegengesetzt gelagert: Aus unseren spektroskopischen Messungen kennen wir die Frequenzen der Normalschwingungen, und wir wollen nun diese Frequenzen den richtigen Schwingungen zuordnen und anschließend einen Satz von Kraftkonstanten berechnen. Da die Kraftkonstanten zahlreicher sind als die Schwingungsfrequenzen, können wir dieses Problem offensichtlich nicht mit [17.48] alleine lösen. Durch Messung der Spektren isotopensubstituierter Molekeln lassen sich zusätzliche Daten gewinnen; außerdem lassen sich Beziehungen zwischen den verschiedenen Kraftkonstanten aus Modellvorstellungen der Wechselwirkungen zwischen Atomen gewinnen. Bei etwas komplizierteren Molekeln ($N > 4$) steigt die Zahl der Kraftkonstanten (gemäß unseren Modellvorstellungen) rapide an; um also überhaupt noch rechnen zu können, müssen wir ihre Zahl durch vereinfachende Annahmen drastisch reduzieren.

Für den Chemiker am geläufigsten ist die modellmäßige Gliederung der Kernverschiebungen in solche, die durch

1. Bewegung in Richtung der chemischen Bindungen (Streckschwingung),
2. Veränderung der Bindungswinkel (Biegeschwingungen),
3. Drehung von chemischen Gruppen um Bindungen (Torsionsschwingungen) und
4. durch Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen, benachbarten Atomen in der Molekel

zustände kommen. Die letztere Modellvorstellung beruht vor allem auf den van-

der-Waalschen Wechselwirkungen zwischen Molekeln (22-7). Wir müssen uns allerdings darüber im klaren sein, daß die hier beschriebene Kategorisierung der Schwingungen wegen der Kopplungsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Typen eine grobe, in vielen Fällen unzulässige Vereinfachung darstellt.

15. Molekelsymmetrie und Normalschwingungen*

Für praktische Zwecke ist es oft nicht notwendig, eine Berechnung der Normalfrequenzen mit anschließender Bestimmung der Normalkoordinaten durchzuführen. Die Form der Normalschwingungen läßt sich nämlich oft aus einfachen Symmetriebetrachtungen ableiten.

Wird eine Molekel einer Symmetrieeoperation unterworfen, so kann durch diese rein mathematische Operation weder die kinetische noch die potentielle Energie verändert werden. Wenden wir auf [17.56] eine Symmetrieeoperation S an, so ergibt sich

$$2E_{\text{pot}} = 2SE_{\text{pot}} = \sum_i \lambda_i S q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k S \sum_l^{S_k} q_{kl}^2 \quad [17.57]$$

Wegen $Sq_i^2 = q_i^{*2}$ (q_i^* ist die Koordinate nach Anwendung der Symmetrieeoperation) gilt für eine nichtentartete Schwingung:

$$q_i^2 = q_i^{*2} \quad \text{und damit} \quad q_i = \pm q_i^* \quad [17.58]$$

Bei Nichtentartung sind also nur symmetrische oder antisymmetrische Normalkoordinaten – und somit nur symmetrische oder antisymmetrische Normalschwingungen – erlaubt. Sie werden in der Spektroskopie mit A (symmetrisch) und B (antisymmetrisch) gekennzeichnet. Für entartete Schwingungen gilt:

$$\sum_k q_k^2 = \sum_k q_k^{*2} \quad [17.59]$$

In 16-4 wendeten wir die reduzible Matrixdarstellung der Symmetrieeoperationen auf jenen Satz von kartesischen Koordinaten an, der eine Molekel beschreibt. Die so erhaltenen neuen Koordinaten sind eine Linearkombination der alten Koordinaten. Auf Normalkoordinaten dürfen wir Symmetrieeoperationen nur anwenden, wenn wir eine irreduzible Matrix benutzen. Hierbei dürfen gemischte Koordinaten nur bei Entartung auftreten (Konsequenz von [17.59]).

Bei Nichtentartung haben die Hauptdiagonalelemente die Werte $+1$ oder -1

* Für ein eingehenderes Studium seien die Bücher von G. TURRELL, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London/New York 1972; P. GANS, *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London 1971, und D.C. HARRIS, M.D. BERTOLUCCI, *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford University Press, New York 1978, empfohlen.

und die Nebendiagonalelemente den Wert 0. Bei Entartung sind die zugehörigen Haupt- und Nebendiagonalelemente ungleich null.

Die Charaktere der irreduziblen Matrixdarstellungen sind in Charaktertafeln* zusammengefaßt (Tab. 16.4). Die Ergebnisse von 16-4, insbesondere [16.9] bis [16.12], lassen sich auf Normalkoordinaten und Normalschwingungen anwenden. Aus der wichtigen Gleichung [16.12] können wir dann die Zahl der auf eine Schwingungsrasse entfallenden Normalschwingungen berechnen. In [16.12] sind noch die reinen Translationen und Rotationen enthalten. Für sie gilt:

$$n_i^{trans} = \frac{1}{n} \sum_S (\pm 1 + 2 \cos \alpha_S) \chi_i(S) \quad [17.60]$$

$$n_i^{rot} = \frac{1}{n} \sum_S (1 \pm 2 \cos \alpha_S) \chi_i(S) \quad [17.61]$$

(+ für eigentliche, – für uneigentliche Symmetrieeoperationen).

Somit ergibt sich für die Zahl n_i^{vib} der eigentlichen Schwingungen:

$$n_i^{vib} = n_i - n_i^{trans} - n_i^{rot} \quad [17.62]$$

Um sie zu berechnen, subtrahiert man zunächst von den Charakteren $\chi(\mathbf{R}_S)$ der einzelnen Symmetrieeoperationen S der reduzierbaren Darstellungen die Charaktere $\chi^{trans} = \pm 1 + 2 \cos \alpha_S$ und $\chi^{rot} = 1 + 2 \cos \alpha_S$ für die Translationen und Rotationen. Dann ersetzt man in [16.12] $\chi(\mathbf{R}_S)$ durch $\chi(\mathbf{R}_S) - \chi^{trans} - \chi^{rot}$ und erhält die Zahl der auf eine Schwingungsrasse entfallenden Normalschwingungen.

Da sich ein Dipolmomentvektor wie ein Translationsvektor transformiert, kann die Infrarotaktivität einer Schwingungsrasse über [17.60] bestimmt werden. Ist $n_i^{trans} \neq 0$, so sind die zu dieser Schwingungsrasse gehörigen Normalschwingungen infrarotaktiv. Die Ramanaktivität läßt sich aus der Tatsache herleiten, daß sich die Polarisierbarkeit einer Molekel wie ein Tensor transformiert.

Bei ramanaktiven Schwingungen muß sein:

$$n_i(Raman) = \frac{1}{h} \sum_S 2 \cos \alpha_S (\pm 1 + 2 \cos \alpha_S) \chi_i(S) \neq 0 \quad [17.63]$$

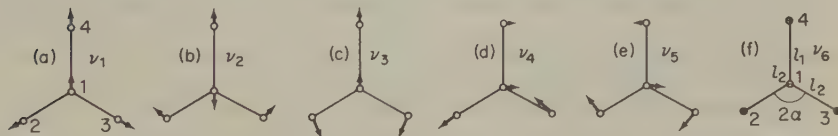


Abb. 17.14 Normalschwingungen einer XYZ_2 -Molekel. Schwingungen „senkrecht zur Papierebene“ werden durch + oder – gekennzeichnet. (Aus G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; D. van Nostrand, Princeton N. J. 1945.)

* Siehe z. B. P. GANS, loc. cit., und G. TURRELL, loc. cit.

Als Beispiel betrachten wir die Molekel H_2CO , deren Normalschwingungen ($3N - 6$) wir in Abb. 17.14 sehen. Die Punktgruppe des Formaldehyds ist C_{2v} ; hierzu gehört die folgende Charaktertafel:

		Symmetrieeoperationen			
		E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Schwingungs- rassen	A_1	1	1	1	1
	A_2	1	1	-1	-1
	B_1	1	-1	1	-1
	B_2	1	-1	-1	1

Zur Bestimmung der Zahl der Normalschwingungen, der Infrarot- und Ramanaktivität bedienen wir uns folgender Tabelle:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\cos \alpha_S$	1	-1	1	1
$\chi(R_S) = N_R (\pm 1 + 2 \cos \alpha_S)$	12	-2	4	2
$\chi^{trans} = \pm 1 + 2 \cos \alpha_S$	3	-1	1	1
$\chi^{rot} = 1 \pm 2 \cos \alpha_S$	3	-1	-1	-1
$\chi(R_S) - \chi^{trans} - \chi^{rot}$	6	0	4	2
$\chi(Raman) = 2 \cos \alpha (\pm 1 + 2 \cos \alpha_S)$	6	2	2	2

Mit [17.53] folgt:

$$\begin{aligned}
 p_1^{vib} &= \frac{1}{4} (6 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 1) = 3 \\
 p_2^{vib} &= \frac{1}{4} (6 \cdot 1 + 0 \cdot 1 - 4 \cdot 1 - 2 \cdot 1) = 0 \\
 p_3^{vib} &= \frac{1}{4} (6 \cdot 1 - 0 \cdot 1 + 4 \cdot 1 - 2 \cdot 1) = 2 \\
 p_4^{vib} &= \frac{1}{4} (6 \cdot 1 - 0 \cdot 1 - 4 \cdot 1 + 2 \cdot 1) = 1 \\
 p_1^{trans} &= \frac{1}{4} (3 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1 \neq 0 \\
 p_2^{trans} &= \frac{1}{4} (3 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1) = 0 \\
 p_3^{trans} &= \frac{1}{4} (3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1) = 1 \neq 0 \\
 p_4^{trans} &= \frac{1}{4} (3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1 \neq 0
 \end{aligned}$$

Diese Berechnungen zeigen, daß zur Schwingungsrasse A_1 drei totalsymmetrische Normalschwingungen ν_1, ν_2, ν_3 gehören; der Rasse A_2 entspricht keine Normalschwingung. Auf die Rasse B_1 entfallen zwei (ν_4, ν_5), auf die Rasse B_2 eine (ν_6)

Normalschwingung. Zu den IR-aktiven Rassen A_1 , B_1 und B_2 gehört außerdem je eine Translation (uneigentliche Schwingung). Alle Schwingungen des Formaldehyds sind ramanaktiv, da $n_i(\text{Raman})$ in diesem Fall nicht null werden kann. In dem grundlegenden Buch von HERZBERG (*l.c.* S. 925) und in dem sehr empfehlenswerten Werk von COLTHUP et al.* finden sich viele weitere Beispiele für die Symmetrie von Normalschwingungen. Auf nähere Details können wir hier verzichten; wir wollen uns jedoch das folgende Grundprinzip einprägen: *Die Charaktertafel der irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe führt zur Klassifizierung der Normalschwingungen.*

16. Ramanspektren**

Im Jahre 1921 unternahm der Physiker C. V. RAMAN eine Mittelmeerreise. Das tiefe Blau der Adria faszinierte ihn so, daß er sich entschloß, das Phänomen der Lichtstreuung näher zu untersuchen. Zuhause in Kalkutta beobachtete er bei der Streuung monochromatischen Lichts in Flüssigkeiten, daß neben der Linie des eingestrahlten Lichts noch schwache Nebenlinien anderer Frequenzen auftraten. Da er sich nicht sicher war, ob der Effekt ein neues Phänomen anzeigte oder auf Unreinheiten zurückzuführen war, publizierte er die Beobachtungen nur intern. 1923 sagte A. SMEKAL auf Grund quantenmechanischer Überlegungen einen solchen Effekt voraus. KRAMERS, HEISENBERG (1925) und DIRAC (1927) griffen diese Vorstellung auf und entwickelten sie weiter. Klarheit brachte das Jahr 1928: RAMAN und K. S. KRISHNAN veröffentlichten ihre Experimente vollständig. Unmittelbar danach berichteten die russischen Physiker G. C. LANDSBERG und L. C. MANDELSTAM über den gleichen Effekt bei der Lichtstreuung an Kristallen, während J. ROCARD und C. CABANNES den Effekt an Gasen wegen der geringen Intensität nicht beobachten konnten. Das erste umfassende Werk über die Ramanspektren anorganischer und organischer Molekeln stammt von KOHLRAUSCH***.

Beim Ramaneffekt ist die Art der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung grundlegend verschieden von der IR-Absorption. Nach SMEKAL kann der Effekt phänomenologisch als Stoßprozeß zwischen einer Molekel und einem Photon gedeutet werden. Ein Photon mit der Energie $h\nu_0$ und dem Impuls $\frac{h\nu_0}{c}$ trifft auf eine Molekel im Energiezustand E_0 mit der Masse m und der Geschwindigkeit v_0 . Nach dem Stoß beträgt die Energie des gestreuten Photons $h\nu_s$ und sein Impuls $\frac{h\nu_s}{c}$.

* N. B. COLTHUP, L. H. DALY, S. E. WIBERLEY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York–San Francisco–London 1975.

** Bearbeitet von W. STACH.

*** K. W. F. KOHLRAUSCH, *Ramanspektren*: Akad. Verlagsges., Leipzig 1943; Heyden & Son, London–New York–Rheine 1972 (Nachdruck).

Die Molekel hat im Energiezustand E_s die Geschwindigkeit v_s . Es gilt der Energiesatz:

$$h\nu_0 + \frac{1}{2}mv_0^2 + E_0 = h\nu_s + \frac{1}{2}mv_s^2 + E_s \quad [17.62]$$

Es läßt sich zeigen, daß die Änderung der kinetischen Energie beim Stoß zu vernachlässigen ist:

$$h\nu_0 + E_0 = h\nu_s + E_s \quad [17.63]$$

$$v_0 - v_s \equiv \Delta v = \frac{E_s - E_0}{h} \quad [17.64]$$

Man unterscheidet drei Fälle:

- (1) $E_0 = E_s$, $\Delta v = 0$ (RAYLEIGH-Streuung)

Das gestreute Licht hat die gleiche Frequenz wie das eingestrahlte Licht. Die Energiezustände von Molekel und Photon haben sich beim Stoß nicht geändert. Der Stoß ist elastisch.

- (2) $E_s > E_0$, $\Delta v > 0$ (STOKESSche Linien)

Das gestreute Licht hat eine kleinere Frequenz als die Erregerlinie (Rotverschiebung). Das Photon überträgt beim Stoß Energie auf die Molekel. Diese geht dabei in einen höherenergetischen Zustand über. Das Photon wird um den Energiebetrag ärmer, der dem Übergang der Molekel in den höheren Energiezustand entspricht.

- (3) $E_s < E_0$, $\Delta v < 0$ (anti-STOKESSche Linien)

Das gestreute Licht hat eine größere Frequenz als die Erregerlinie (Blauverschiebung). Die Molekel befindet sich zuvor in einem angeregten Schwingungszustand und überträgt beim Stoß Energie auf das Photon. Der Stoß ist inelastisch. Nach dem Stoß befindet sich die Molekel in einem tieferen Energiezustand. Die übertragene Energie entspricht der Differenz zwischen den beiden Zuständen der Molekel.

Nach dieser historischen Deutung des Ramaneffektes können alle Schwingungen einer Molekel ramanaktiv sein. Dies trifft jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen zu. Zur genaueren Erklärung des Effektes muß die Polarisierbarkeit α einer Molekel mit in Betracht gezogen werden.

Trifft ein Lichtstrahl mit einem elektrischen Feldvektor E auf eine Molekel, so wird ein elektrischer Dipol p induziert:

$$p = \alpha E \quad [17.65]$$

α ist der Polarisierbarkeitstensor

In anisotropen Molekeln sind die Beträge und Richtungen von p und E verschieden.

In Komponentenschreibweise:

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{matrix} p_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ p_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ p_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{matrix} \quad [17.66]$$

Der erste Index gibt an, welche Komponente des induzierten Dipols beeinflusst wird, der zweite Index, von welcher Komponente des Feldes dies ausgeht.

In der klassischen Betrachtungsweise wird davon ausgegangen, daß die Polarisierbarkeit durch die Normalschwingungen moduliert wird:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cdot \cos 2\pi \nu t + \dots$$

(mit der Normalkoordinate)

$$q = q_0 \cdot \cos 2\pi \nu t \quad [17.67]$$

Das induzierte Dipolmoment der Molekel im Strahlungsfeld $E = E_0 \cdot \cos 2\pi \nu_0 t$ ergibt sich zu

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cdot \cos 2\pi \nu t \quad [17.68]$$

Unter Ausnutzung der trigonometrischen Additionstheoreme ergibt sich

$$\begin{aligned} p &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t && (\text{RAYLEIGH}) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi (\nu_0 - \nu) t && (\text{STOKES}) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi (\nu_0 + \nu) t && (\text{anti-STOKES}) \end{aligned} \quad [17.69]$$

Ändert sich die Polarisierbarkeit der Molekel während einer Schwingung, so treten zusätzlich zur Frequenz ν_0 die Frequenzen $(\nu_0 - \nu)$ und $(\nu_0 + \nu)$ auf. Die Änderung der Polarisierbarkeit $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0$ im Ablauf einer Schwingung ist die

Bedingung für die RAMANaktivität einer Schwingung ($IR: \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0$). Die Intensität der Bande einer ramanaktiven Schwingung ist proportional dem Quadrat der Änderung der molekularen Polarisierbarkeit.

$$I \sim \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad [17.70]$$

Zum besseren Vergleich mit den *IR*-Spektren trägt man bei Ramanspektren die Intensität nicht gegen die Frequenz der gestreuten Strahlung, sondern gegen die Frequenzdifferenz von Erreger- und Streustrahlung ($\Delta\nu$) auf.

Die Ramanspektroskopie erlebte eine Renaissance durch die Entwicklung leistungsstarker Laser-Lichtquellen. Sie ist eine Ergänzung zur *IR*-Spektroskopie. Die Kombination beider Methoden zeigt das gesamte Schwingungsverhalten einer Molekel. Für Molekeln mit einem Symmetriezentrum *i* gilt das *spektroskopische Ausschlußprinzip*:

Normalschwingungen symmetrisch zu *i* sind nur ramanaktiv, solche antisymmetrisch zu *i* sind nur *IR*-aktiv.

Beispiele für Molekeln mit Symmetriezentrum sind alle homonuklearen, zweiatomigen Molekeln, Ethen, Benzol (Abb. 17.15) und andere.

Für Rotationen gelten die folgenden Auswahlregeln:

RAMAN	IR
für $L = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 2$	für $L = 0 \quad \Delta J = \pm 1$
$L \neq 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$	$L \neq 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1$

($A \triangleq$ Drehimpulsquantenzahl)

Die Serien von Rotationslinien mit $\Delta J = +2, +1, 0, -1, -2$ werden *S*-, *R*-, *Q*-, *P*-, *O*-Zweige genannt. Für den Abstand der Rotationslinien des *S*-, *O*-Zweiges gilt:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu} &= \tilde{B}(J+2)(J+3) - \tilde{B}J(J+1) \\ &= 4\tilde{B}J + 6\tilde{B} = 4\tilde{B}(J + \tfrac{3}{2}) \end{aligned} \quad [17.71]$$

und des *R*-, *P*-Zweiges:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu} &= \tilde{B}(J+1)(J+2) - \tilde{B}J(J+1) \\ &= 2\tilde{B}(J+1) \end{aligned} \quad [17.72]$$

Der Abstand zweier Rotationslinien im *S*-, *O*-Zweig beträgt also $4\tilde{B}$, der Abstand der ersten Rotationslinie von der unverschobenen Zentrallinie $6\tilde{B}$. Beim *R*-, *P*-Zweig betragen die Abstände jeweils $2\tilde{B}$. Treten also im RAMAN-Rotationsspektrum alle fünf Zweige auf ($L \neq 0$, Beispiel: NO), so sollte jede zweite Linie des *R*-, *P*-Zweiges mit einer des *S*-, *O*-Zweiges zusammenfallen.

Von den möglichen Rotationslinien der O_2 -Molekel ($L = 0$) fehlt wegen des Kombinationsverbotes bestimmter Rotationszustände (antisymmetrisch \leftrightarrow symmetrisch) jede zweite Linie, d.h. es existieren nur symmetrische oder antisymmetrische Zustände (Abb. 17.16a). Ob nur geradzahlige (bezogen auf *J*) oder ungeradzahlige Rotationszustände existieren, kann gemäß Abb. 17.16b ermittelt werden:

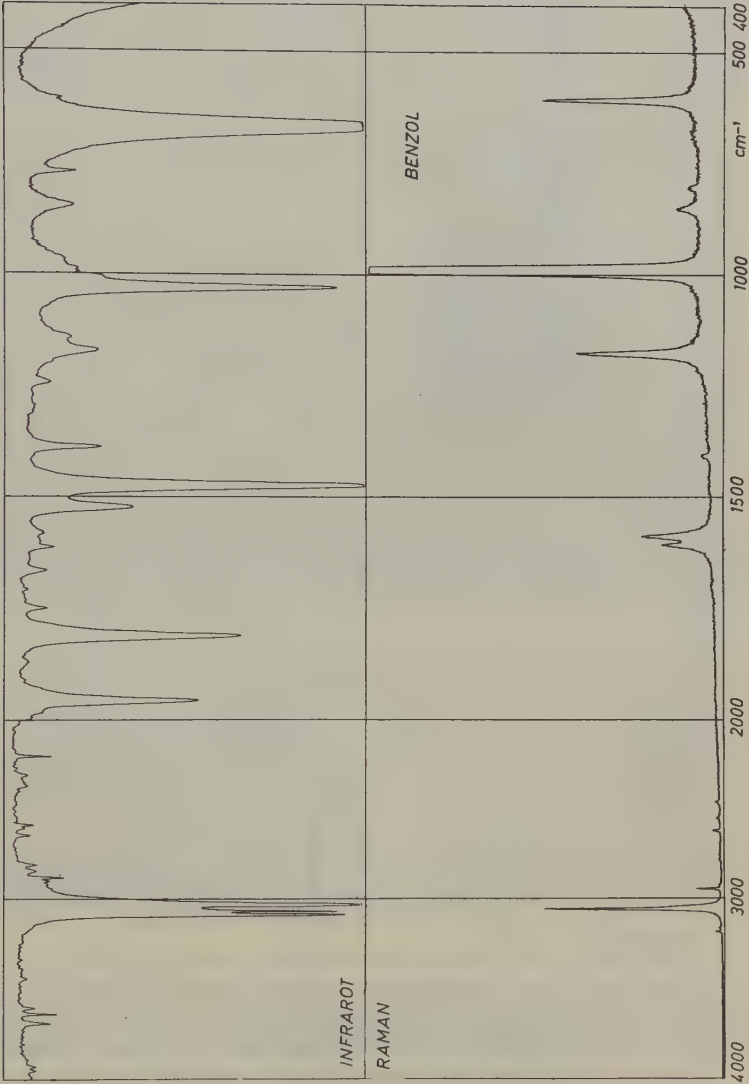


Abb. 17.15 Infrarot- und Ramanspektrum einer Molekel mit Symmetriezentrum (Ausschlußprinzip): Benzol (K. Holland-Moritz, Universität Köln).

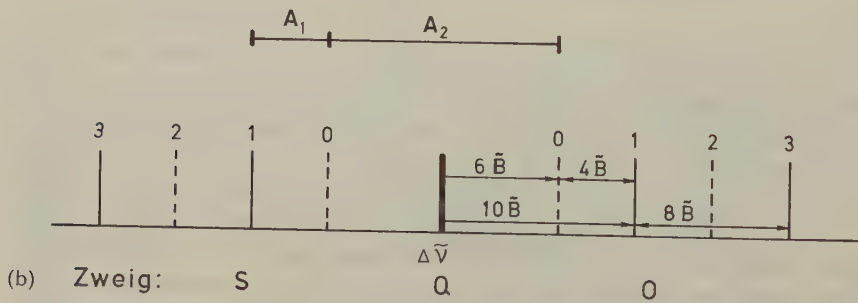
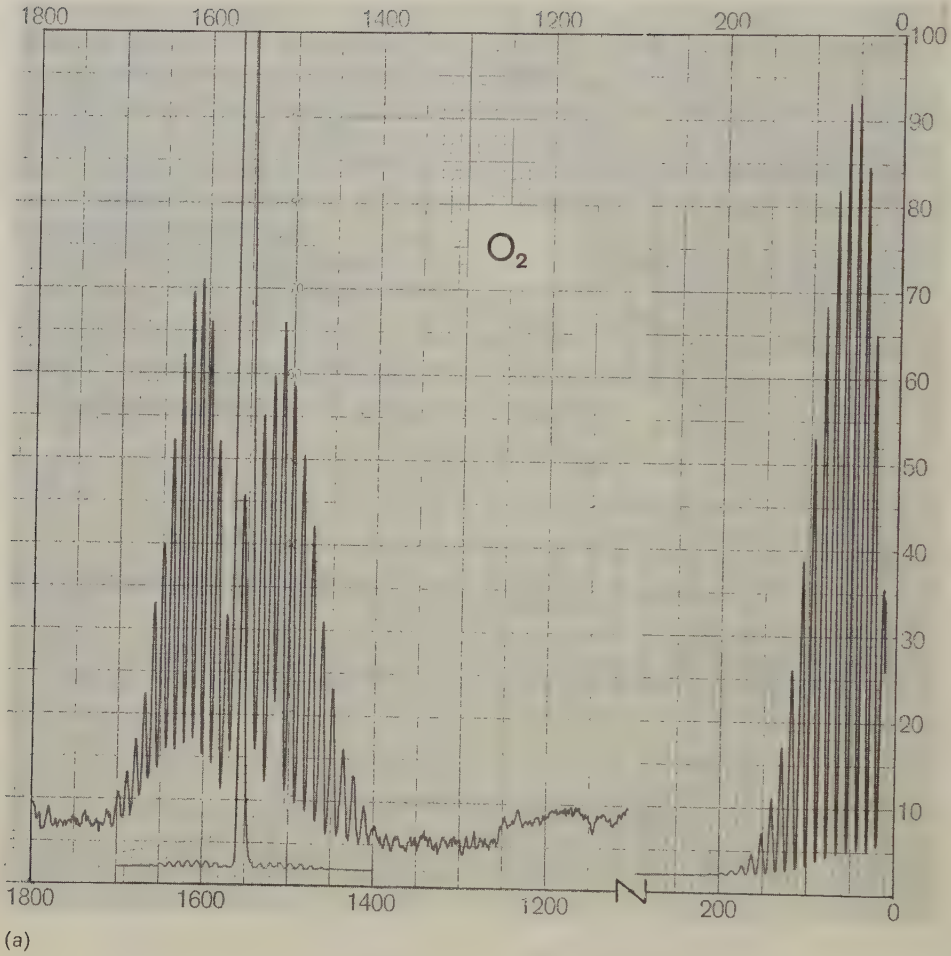


Abb. 17.16 (a) Rotationsschwingungs- und Rotations-Ramanspektrum des gasförmigen O_2 bei $1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ (Sammlung G. Matz, BASF AG). Die Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs liegt bei $1555,7 \text{ cm}^{-1}$. Nahe der Anregungslinie ($415,65 \text{ nm}$) liegen die Linien der reinen Rotation. (b) Abstände der Rotationslinien im Ramanspektrum des O_2 .

vorhandene Linien:

Linienabstand:

	A_1	A_2	A_1/A_2
alle Zustände	$12\tilde{B}$	$4\tilde{B}$	6:2
nur ungeradzahlige (J) Zustände	$20\tilde{B}$	$8\tilde{B}$	5:2
nur geradzahlige (J) Zustände	$12\tilde{B}$	$8\tilde{B}$	3:2

Eine Überprüfung der Verhältnisse A_1/A_2 zeigt, daß nur die ungeradzahligen Rotationszustände der O_2 -Molekel existieren (Abstand der Rotationslinien $8\tilde{B}$, Abstand der ersten Linie vom Q -Zweig $10\tilde{B}$).

Bei Molekeln wie H_2 , D_2 , N_2 (Abb. 17.17) werden dagegen alle Rotationslinien beobachtet, jedoch mit alternierenden Intensitäten von 1:3 und 2:1. Dieser Befund wurde von HUND durch die Annahme erklärt, daß der Kernspin $I \neq 0$ (O_2 : $I = 0$) ist. Weiterhin gilt hier das Kombinationsverbot (symmetrisch \leftrightarrow antisymmetrisch) nicht mehr streng, so daß beide Zustände existieren, jedoch mit unterschiedlichem statistischen Gewicht. Umgekehrt kann aus dem Verhältnis der alternierenden Linienintensitäten auf die Größe des Kernspins geschlossen werden (G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand & Co., New York 1950).

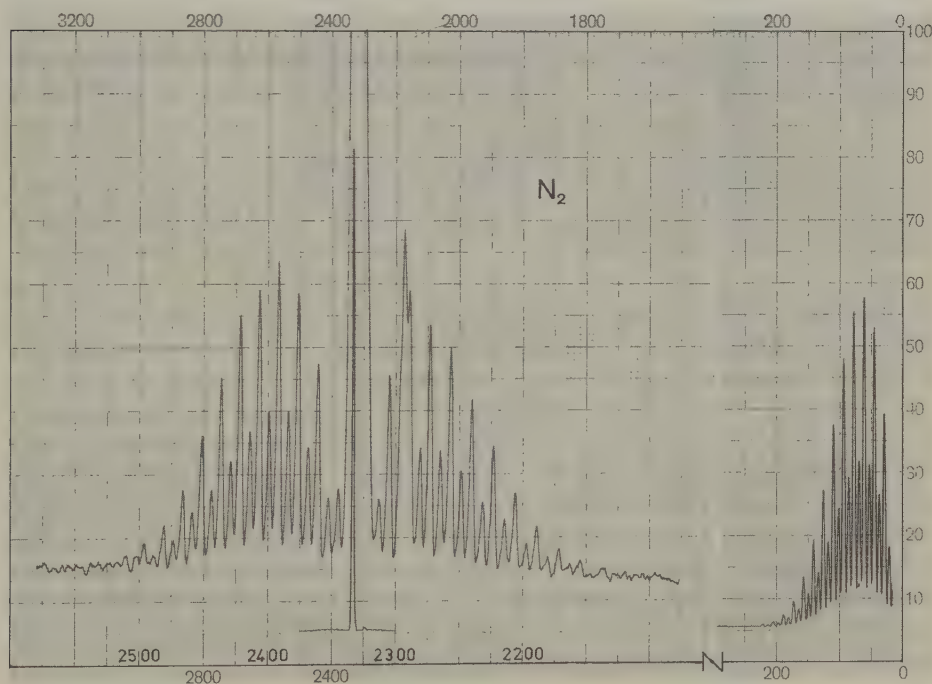


Abb. 17.17 Rotationsschwingungs- und Rotations-Ramanspektrum des gasförmigen N_2 bei $1,013 \cdot 10^6$ Pa (Sammlung G. Matz, BASF AG). Die Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs liegt bei $2330,7 \text{ cm}^{-1}$. Um die Rotationsaufspaltung des Schwingungsübergangs deutlicher zu machen, wurde mit größerer Verstärkung und vierfach gespreizter Skala (oben) gemessen. Nahe der Anregungslinie ($415,65 \text{ nm}$) liegen die Linien der reinen Rotation.

17. Die Berechnung von Molekelkonstanten aus spektroskopischen Daten

Tab. 17.6 zeigt eine Zusammenstellung von Daten, die aus molekelspektroskopischen Beobachtungen gewonnen wurden.

Molekel	Gleichgewichts- kernabstand r_0/nm	Dissoziations- energie D_0/eV	Grund- schwingung $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Trägheits- moment $I/10^{-47} \text{ kg m}^2$
$^{35}\text{Cl}_2$	0,1988	2,438	564,9	114,8
CO	0,11284	9,144	2168	14,48
F_2	0,1435	1,637*	829,1	32,5
H_2	0,07416	4,777	4395,2	0,460
HD	0,07413	4,513	3817	0,611
D_2	0,07417	4,556	3118,4	0,919
H^{79}Br	0,1413	3,75	2649,7	3,30
H^{35}Cl	0,1275	4,431	2989,7	2,71
I_2	0,2667	1,542	214,4	748
Li_2	0,2672	1,14	351,3	41,6
N_2	0,1094	9,756	2359,6	13,94
Na^{35}Cl	0,251	4,25	380	145,3
NH	0,1038	3,4	3300	1,68
O_2	0,12074	5,080	1580,4	19,34
OH	0,0971	4,3	3728	1,48

* Thermochemische Dissoziationsenthalpie.

Dreiatomige Molekeln

Molekel XYZ	Gleichgewichts- kernabstand r_0/nm		Bindungs- winkel	Trägheitsmoment $I/10^{-47} \text{ kg m}^2$			Grundschrwingungen $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		
	r_{xy}	r_{yz}		I_A	I_B	I_C	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	0,1162	0,1162	180°	—	71,67	—	1320	668	2350
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	0,096	0,096	105°	1,024	1,920	2,947	3652	1595	3756
$\text{D}-\text{O}-\text{D}$	0,096	0,096	105°	1,790	3,812	5,752	2666	1179	2784
$\text{H}-\text{S}-\text{H}$	0,135	0,135	92°	2,667	3,076	5,845	2611	1290	2684
$\text{O}=\text{S}=\text{O}$	0,140	0,140	120°	12,3	73,2	85,5	1151	524	1361
$\text{N}=\text{N}=\text{O}$	0,115	0,123	180°	—	66,9	—	1285	589	2224

Tab. 17.6 Spektroskopische Daten und Molekeleigenschaften**.

** Nach G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 2 Bde., D. van Nostrand, New York 1950; teilweise korrigiert nach neueren Ergebnissen.

18. Elektronische Bandenspektren

Die Energiedifferenzen ΔE zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen in einer Molekel sind im allgemeinen um 1...2 Zehnerpotenzen größer als die zwischen verschiedenen Schwingungszuständen. Elektronenspektren von Molekeln lassen sich im sichtbaren oder *UV*-Bereich beobachten. Das ΔE zwischen molekularen Elektronenniveaus liegt im Energiebereich von 1 eV bis 10 eV, also im selben Energiebereich, in dem auch die atomaren Übergänge zu finden sind. Abb. 17.18 zeigt den Grundzustand einer Molekel (Kurve *A*) und zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten für einen angeregten Zustand. Im einen Fall (*B*) tritt ein Minimum in der Potentialkurve auf, der Anregungszustand *B* ist stabil. In der Kurve *C* tritt kein Minimum auf, der Zustand ist also für alle internuklearen Abstände instabil.

Ein Übergang vom Grundzustand in einen instabilen Zustand hat eine sofortige Dissoziation der Molekel zur Folge. Derartige Übergänge führen von einem energetisch definierten in einen undefinierten Zustand, sind also im Spektrum durch ein Kontinuum gekennzeichnet. Übergänge zwischen zwei stabilen Elektronenzuständen führen zu mehr oder minder breiten Banden im Spektrum, die – mindestens theoretisch – in nahe beieinander liegende Linien aufgelöst werden, die den verschiedenen oberen und unteren Schwingungs- und Rotationsniveaus entsprechen.

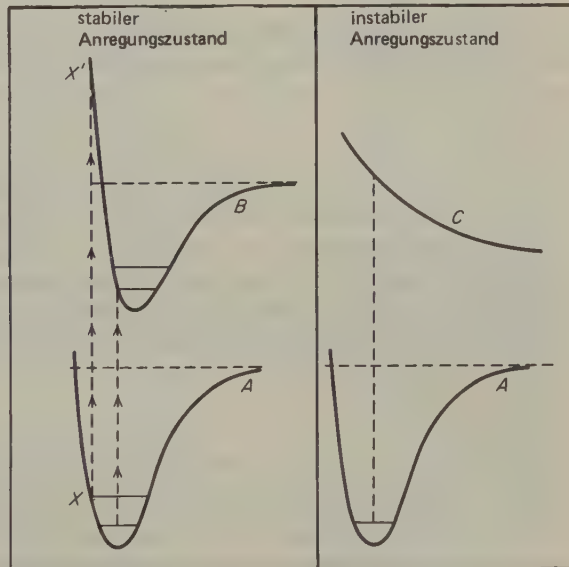


Abb. 17.18
Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenniveaus in Molekeln. Die Darstellung der Übergänge durch vertikale Linien beruht auf dem Franck-Condon-Prinzip, wonach die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten elektronischen Übergang am größten ist, wenn sich der internukleare Abstand bei diesem Übergang gar nicht oder nur geringfügig ändert.

Das Verständnis elektronischer Übergänge wird durch eine Regel erleichtert, die als **FRANCK-CONDON-Prinzip** bekanntgeworden ist. Ein Elektronenübergang

braucht viel weniger Zeit als eine Schwingung der schweren Atomkerne (10^{-16} s im Vergleich zu 10^{-13} s)*. Während eines Elektronenüberganges bleiben daher Lage und Geschwindigkeit der Kerne nahezu unverändert. Wir können demnach einen Elektronenübergang durch eine vertikale Linie darstellen, die wir zwischen zwei Potentialkurven (von Schwingungsniveau zu Schwingungsniveau) ziehen**. Das FRANCK-CONDON-Prinzip zeigt, wie Übergänge zwischen stabilen elektronischen Zuständen manchmal ebenfalls zur Dissoziation führen können. Der Übergang XX' in Kurve A der Abb. 17.18 führt z. B. (im oberen Zustand) zu einem

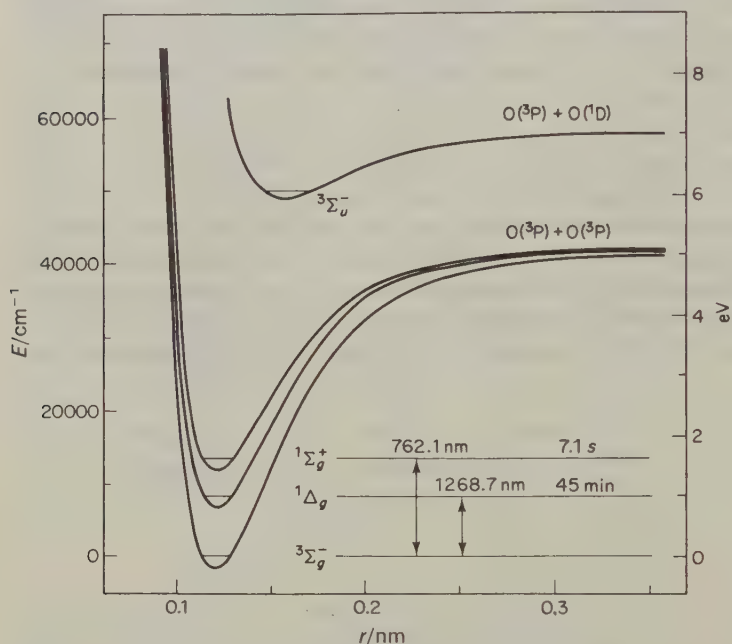


Abb. 17.19 Potentialkurven für den elektronischen Grundzustand, zwei niedrig liegende Singulett-Anregungszustände und einen höheren, stabilen Triplett-Anregungszustand des Sauerstoffs. Bei der Schwingungsdissoziation der Sauerstoffmolekel in einem der drei unteren Zustände entstehen Sauerstoffatome in ihrem 3P-Grundzustand. Bei der Dissoziation einer Sauerstoffmolekel im $^3\Sigma_g^-$ -Triplett-Zustand entstehen ein 3P -Sauerstoffatom und ein Sauerstoffatom in einem angeregten 1D-Zustand (nach Kasha und Khan).

* Wir beachten, daß die für einen Übergang benötigte Zeit und die Lebensdauer von Zuständen verschiedene Begriffe sind. Elektronische Zustände pflegen sehr viel längerlebig zu sein als Schwingungszustände: ein angeregter Singulettzustand währt typischerweise 10^{-8} s, ein angeregter Schwingungszustand 10^{-13} s.

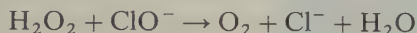
** Der Abb. 17.18 ist zu entnehmen, daß die vertikale Linie für einen Elektronenübergang von der Mitte des untersten Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes zu einem Punkt auf der höher liegenden Potentialkurve gezogen wird, der wiederum einem bestimmten Schwingungsniveau entspricht. Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß das Maximum der ψ -Funktion im Grundzustand im zeitlichen Mittelpunkt des Ablaufes einer Schwingung liegt. Die höheren Schwingungszustände ähneln mehr dem klassischen Fall; das Maximum der Wahrscheinlichkeitsfunktion liegt hier in der Nähe der Umkehrpunkte der Schwingung, bei unserer Darstellung also auf der Potentialkurve.

Schwingungsniveau, das über dem asymptotischen Zweig der Potentialkurve liegt. Ein solcher Übergang führt zur Dissoziation der Molekel im Ablauf der nächsten Schwingung.

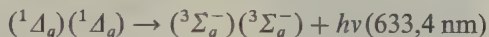
Recht eingehend untersucht wurden verschiedene wichtige Elektronenanregungszustände der Sauerstoffmolekel (Abb. 17.19).

Der Grundzustand der O_2 -Molekel ist $^3\Sigma_g^-$; das zugehörige Molekelorbital wurde in 15-12 diskutiert. Die Sauerstoffmolekel kann in zwei niedrig liegenden Singulettzuständen $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_g^+$ vorkommen. Wenn das O_2 in einem dieser Zustände dissoziiert, entstehen zwei Sauerstoffatome im Grundzustand 3P . Diese niedrigsten Singulettzustände sind wegen ihrer langen Halbwertszeit (7 s und 2700 s) besonders interessant; der Übergang von hier in den Triplettgrundzustand (unter Emission von Strahlung) ist durch eine strenge Auswahlregel verboten (Spinumkehr).

Es ist schon lange bekannt, daß eine schwache, rote Chemilumineszenz bei etwa 633 nm die folgende Reaktion begleitet:



KASHA und KHAN konnten zeigen, daß diese Chemilumineszenz durch einen Zusammenstoß zweier O_2 -Molekeln im Singulettzustand hervorgerufen wird:



Sauerstoff im Singulettzustand dürfte eine Rolle bei verschiedenen biologischen Oxidationsvorgängen, bei Strahlungseffekten auf organisches Gewebe und bei der Bildung von Smog durch die Photooxidation organischer Verbindungen in der Atmosphäre spielen.

Wenn eine Molekel in einem elektronisch angeregten Zustand dissoziiert, dann sind die Fragmente (bei zweiatomigen Molekeln die Atome) nicht immer in ihrem Grundzustand. Um den korrekten Wert für die Dissoziationsenergie (Bildung der Atome in ihrem Grundzustand) zu erhalten, müssen wir daher bei der Bildung angeregter Atome deren Anregungsenergie abziehen. Im *UV*-Absorptionsspektrum des Sauerstoffs z. B. findet sich eine Reihe von Banden, die zu Übergängen vom Grundzustand in den angeregten Zustand $^3\Sigma_u^-$ gehören (Abb. 17.18). Diese Banden konvergieren, bis bei 175,9 nm (7,05 eV) ein Kontinuum erreicht ist. Bei dieser Dissoziation wird ein normales Atom im 3P -Zustand und ein angeregtes Atom im 1D -Zustand gebildet. Das Atomspektrum des Sauerstoffs zeigt, daß dieser 1D -Zustand um 1,97 eV über dem Grundzustand liegt. Die Dissoziationsenergie beim Zerfall des molekularen Sauerstoffs in zwei nicht angeregte Atome [$O_2 \rightarrow 2O(^3P)$] beträgt also $(7,05 - 1,97) \text{ eV} = 5,08 \text{ eV}$ (490 kJ/mol).

Die Schwingungs- und Rotationsfeinstruktur eines Elektronenspektrums im sichtbaren und *UV*-Bereich liefert uns Informationen über die Struktur der Molekel in ihrem Grundzustand und in den elektronisch angeregten Zuständen. Elektronenspektren sind komplizierter und schwieriger zu deuten als *IR*- und Raman-spektren. Die Analyse solcher Spektren ist jedoch für Chemiker von besonderer

$4116.714 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

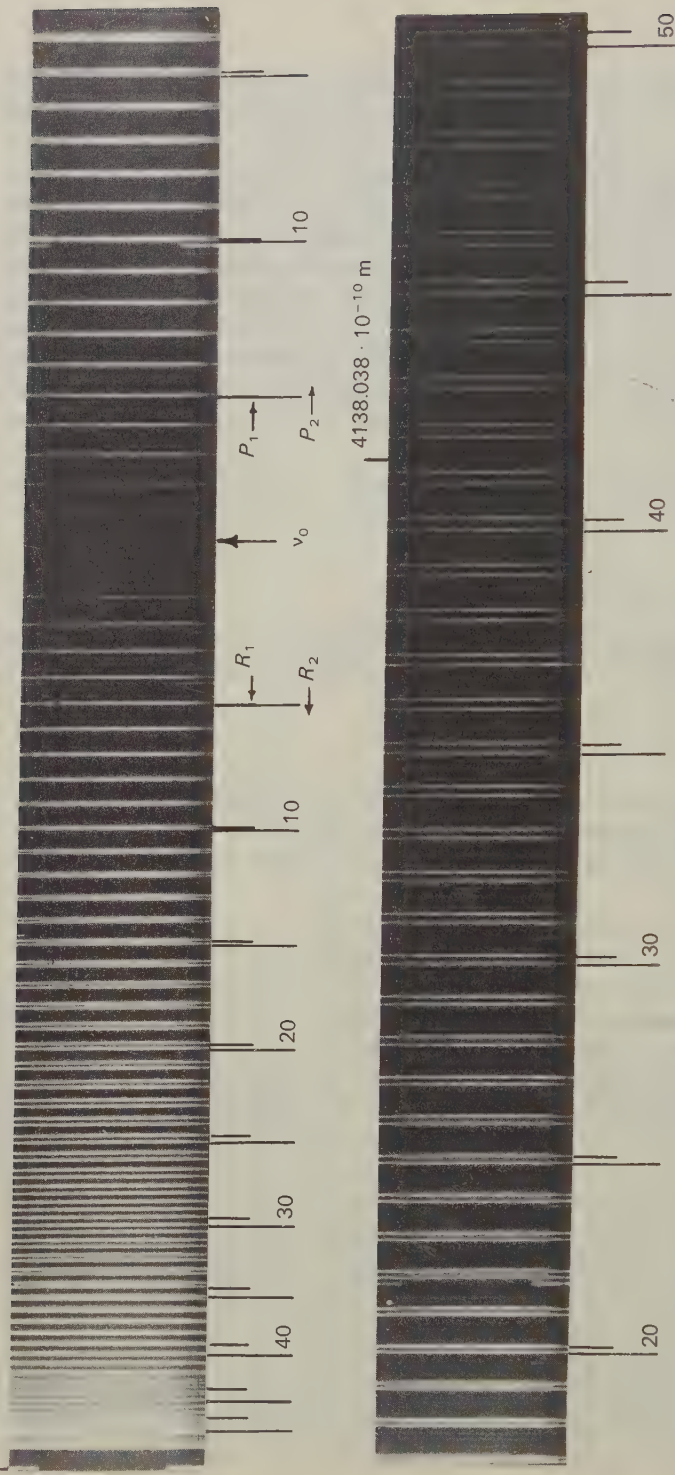


Abb. 17.20 Das Emissionsbandenspektrum von SiN-Dampf bei hoher Auflösung als Beispiel für Rotations-Schwingungs-Feinstruktur von Elektronenspektren (T. Dunn, University of Michigan). Das Spektrum zeigt die 0,0-Bande (Molekel in beiden elektronischen Zuständen im Schwingungsgrundzustand $v=0$) des $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ -Übergangs der zweiatomigen Molekel SiN im violetten Bereich des Spektrums. Die Zahlen beziehen sich auf die Gesamtimpulsquantenzahl J . Man erhält für $J=+1$ einen R-Zweig, für $J=-1$ einen P-Zweig (vgl. 17.11). In diesem Spektrum sind jedoch beide Zustände Dubletts; es ist also $2S+1=2$ und $S=1/2$. Dieser Elektronenspin rührt von einem ungepaarten Elektron außerhalb der abgeschlossenen Schalen her. Die Rotationsquantenzahl K kombiniert mit der Spinquantenzahl zu $J=K \pm S$. Der Fall $J=K+1/2$ liefert die P_1 - und R_1 -Zweige, der Fall $J=K-1/2$ die P_2 - und R_2 -Zweige. Durch diesen Effekt der *Spinverdoppelung* ist jede Linie in ein Dublett aufgespalten. Die *Bandenlücke* von etwa $4B$ (B ist die in 17-5 definierte Rotationskonstante) im Zentrum v_0 ist ein charakteristisches Merkmal des Spektrums und eine Konsequenz der Auswahlregel, wonach Übergänge zwischen $K'=0$ und $K''=0$ verboten sind. Die Wellenlängenangaben am oberen Ende des Spektrums beziehen sich auf Standard-Thoriumlinien.

Wichtigkeit, da auf diese Weise der Mechanismus photochemischer Reaktionen gedeutet werden kann. Abb. 17.20 zeigt einen Ausschnitt aus einer Schwingungsbande im Spektrum von SiN-Dampf. Die Rotationsfeinstruktur konnte noch gut aufgelöst werden.

Der Wellenlängenbereich vom roten Ende des sichtbaren Spektrums bei 0,8 µm bis zum violetten Ende bei 0,4 µm entspricht einem Energiebereich von 145 kJ/mol bis 290 kJ/mol. Diese Energie reicht noch nicht aus, um ein Elektron einer σ-Bindung anzuregen. Die meisten Verbindungen mit gepaarten Elektronen sind daher farblos.

Molekeln mit ungepaarten (»einsamen«) Elektronen (NO₂, ClO₂, Triphenylmethyl und andere Radikale) sind gewöhnlich gefärbt. Auch chromophore Gruppen wie -NO₂, >C=O oder -N=N- verschieben den Hauptabsorptionsbereich ins Langwellige, oft bis in den sichtbaren Bereich hinein (Färbung). Chromophore Gruppen enthalten Elektronen in π-Orbitalen; zur Anregung von π-Elektronen bedarf es einer wesentlich geringeren Energie als zur Anregung von σ-Elektronen. Konjugation von Mehrfachbindungen bewirkt eine weitere Verschiebung des Absorptionsbereiches ins Langwellige.

In einem elektronisch angeregten Zustand kann eine Molekel eine andere Symmetrie (Konfiguration) als im Grundzustand besitzen. Ein Beispiel hierfür ist das Acetylen in seinem Grundzustand und im ersten Anregungszustand:

	normal	angeregt
C – C-Bindungslänge	0,1208 nm	0,1385 nm
C – H-Bindungslänge	0,1058 nm	0,1080 nm
C – C – H-Winkel	180°	120°

Im Grundzustand ist das H – C≡C – H linear; im angeregten Zustand ist es gewinkelt und hat größere Atomabstände. Die Anregung geschieht in diesem Falle durch Anhebung eines π-Elektrons auf ein höheres σ-Orbital.

19. Angewandte Schwingungsspektroskopie

Molekeln sind charakterisiert durch die Massen ihrer Atome, die Anordnung der Atome im Raum und die Stärke der intramolekularen Kräfte. Bei (Molekel-) Kristallen haben wir als zusätzliche Charakteristika die kristallographische Elementarzelle und die Wechselwirkungen zwischen den Molekeln, die die Elementarzelle bilden. Frequenz und Amplitude von Molekelschwingungen und die damit verknüpften Änderungen des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit von Molekeln sind eng verknüpft mit der jeweiligen Molekelstruktur; man kann daher die Schwingungsspektren von Molekeln als zweidimensionale, hochspezifische Konstanten ansehen. Die bei kristallinen Körpern herrschenden, definierten zwischenmolekularen Kräfte führen zu definierten Phasenbeziehungen zwischen gleichen Schwingungstypen in benachbarten Molekeln und damit meist zur

Aufspaltung der zugehörigen Absorptionsbanden oder Linien (Abb. 17.21)*. Die Methoden der Schwingungsspektroskopie (im engeren Sinne *IR*-Absorptionsspektroskopie und Ramanspektroskopie) haben daher sowohl in der qualitativen als auch quantitativen chemischen Analyse einen bedeutenden Platz errungen. Die quantitativen *IR*-Methoden beruhen auf dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (17-2), insbesondere auf der linearen Abhängigkeit zwischen Absorbanz (Extinktion) und Konzentration, die Ramanmethoden auf der linearen Abhängigkeit zwischen Streuintensität und Konzentration.

Die angewandte Schwingungsspektroskopie beruht auf dem empirischen Konzept der *charakteristischen Gruppenfrequenzen*: Zu jeder chemischen Gruppierung (Teil einer größeren Molekel) lassen sich Banden finden, die für diese Gruppierung charakteristisch sind. Die frühesten Untersuchungen dieser Art wurden noch mit Glasprismenspektrographen und photographischen Platten im nahem *IR* (bis $1,2\ \mu\text{m}$) gemacht. So fanden ABNEY und FESTING 1882, daß Stoffe mit CH_3 -Gruppen eine Absorptionsbande bei $0,92\ \mu\text{m}$ (vermutlich $4 \cdot \nu_{\text{CH}}$) und solche mit aromatischem System eine solche bei $0,867\ \mu\text{m}$ (vermutlich $7 \cdot \nu_{\text{Ring}}$) zeigen. Die ersten Untersuchungen mit einem Steinsalzspektrometer machte JULIUS (1892); er fand, daß alle Stoffe mit einer CH_3 -Gruppe eine Absorptionsbande bei $3,45\ \mu\text{m}$ zeigen. In den Jahren 1903 und 1904, rund hundert Jahre nach der Entdeckung der Infrarotstrahlung durch WILLIAM HERSCHEL (1800), untersuchte COBLENTZ an der Cornell University die Absorptions-, Reflexions- und Emissionsspektren von rund 130 anorganischen und organischen Stoffen; durch sein Buch** wurde er der Vater der analytischen *IR*-Spektroskopie.

Die Entwicklung dieser Methodik wurde durch ein instrumentelles und ein theoretisches Problem verzögert: Die *IR*-Spektrometer arbeiteten bis Anfang der 60er Jahre mit mehreren Prismen (z. B. LiF , NaCl , KBr und CsI), um den ganzen *IR*-Bereich abzudecken, und waren außerordentlich teuer; selbstregistrierende Doppelstrahlgeräte standen außerdem erst seit den 40er Jahren zur Verfügung. Mit den früheren Punkt-für-Punkt-Einstrahlgeräten konnte keine schnelle und genaue Analytik betrieben werden. Das theoretische Defizit bestand und besteht z. T. immer noch in der Unmöglichkeit, die Schwingungsspektren großer Molekeln zu berechnen, *i. e.*, sowohl die Frequenzen als auch die »Intensitäten« aus strukturellen Merkmalen herzuleiten.

Wir beschränken uns hier auf das Problem der Zuordnung bestimmter Absorptionscharakteristika zu Strukturmerkmalen. Eine nichtlineare Molekel aus N Atomen kann $Z = 3N - 6$ Grundschrwingungen ausführen; diesen entspricht dieselbe Anzahl von Normalschwingungen und Schwingungsquantenzahlen (17-14). Diphenylether ist nichtlinear, besteht aus 23 Atomen und sollte deshalb 63 Grundschrwingungen ausführen können. Wenn die Ebenen der beiden Phenyl-

* Voraussetzung hierfür ist, daß die Elementarzelle mehr als eine Molekel enthält und daß die zwischenmolekularen Kräfte groß genug sind, um durch das jeweilige Experiment gemessen werden zu können. Bei Polymeren tritt die geometrische Wiederholungseinheit an die Stelle einer Molekel.

** W. W. COBLENTZ, *Investigations of Infra-red Spectra*, Carnegie Institution of Washington, Washington D. C. 1905; Nachdruck durch Coblentz Society und Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Conn. 1962.



5000 2000 1500 1000 500 cm^{-1}

Abb. 17.21 *FTIR*-Spektren des Diphenylethers in festem (oben) und flüssigem Zustand (unten), aufgenommen mit dem Nicolet-*FTIR*-Spektrometer 7199.

gruppen dachartig zueinander stehen, gehört die Diphenylethermolekel der Punktgruppe C_{2v} an (A_1, A_2, B_1, B_2). Außer den A_2 -Schwingungen (R) sind alle Schwingungen IR - und ramanaktiv. Im IR -Spektrum des flüssigen Diphenylethers (Abb. 17.21 unten) finden sich etwa 30 Banden von Grundschrwingungen, im Ramanspektrum etwa 6 nichtkoinzidierende Banden; das sind 36 statt 63 Grundschrwingungen.

Noch eklatanter wird bei Polymeren der Unterschied zwischen der (berechneten) Zahl von Grundschrwingungen und der Zahl der beobachteten Banden. Eine Polymethylmethacrylatmolekel vom Polymerisationsgrad 1000 ($M = 100 \text{ kg mol}^{-1}$) enthält 15 000 Atome und müßte knapp 45 000 Grundschrwingungen zeigen. Im IR -Spektrum finden wir aber nur etwa 24, im Ramanspektrum etwa 20 Banden (Abb. 17.15). Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß wegen der fehlenden Symmetrie in einer PMMA-Molekel alle Schwingungen raman- und IR -aktiv sein sollten.

Die Diskrepanz zwischen der Zahl der beobachteten Banden und der Zahl der möglichen Grundschrwingungen ist auf die stark verringerte Kopplung zwischen verschiedenen Teilen einer Molekel zurückzuführen. Vergleicht man die IR -Absorptionsspektren monosubstituierter Benzolderivate, so findet man fast immer Banden, deren Lage und Intensität (nahezu) übereinstimmen: 4 oder 5 schwache Banden zwischen 2000 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} , weitere Banden bei 1595, 1495, 1290, 1170, 1070, 1025, 750 und 700 cm^{-1} . Alle diese Banden lassen sich Grund- und Kombinationsschrwingungen der Phenylgruppe zuordnen. Eine andere Bande tritt stets in den Spektren aromatischer Ether auf: die bei 1240 cm^{-1} . Sie kann einer Schrwingung zugeordnet werden, bei der das relativ leichte Sauerstoffatom ($M = 16$) zwischen den steifen und schweren Phenylringen ($M = 77$) hin und her pendelt; die Schrwingungen der beiden Ringe sind (nahezu) entkoppelt. Dies läßt sich daran erkennen, daß die zugehörigen Banden im Spektrum des flüssigen Diphenylethers nicht aufgespalten sind. Daher können die Phenylgruppen näherungsweise als isoliert voneinander schrwingende Einheiten betrachtet werden.

Wegen der durch das O-Atom unterbrochenen Schrwingungskopplung zwischen den beiden Phenylgruppen können wir das IR -Absorptionsspektrum des Diphenylethers als die Superposition der Spektralcharakteristika der Phenylgruppe und der C—O—C-Gruppe (ν_{as}, ν_s, δ) ansehen. Bei dieser Betrachtung ergeben sich $33 + 33 + 3 - 6$ Grundschrwingungen; Experiment und Theorie stimmen nun befriedigend überein.

Bei »amorphen« Polymeren hat die Kette eine regellose Konformation; die Seitengruppen orientieren sich ebenso regellos im Raum. In diesem Falle ist die Schrwingungskopplung zwischen den Monomereinheiten undefiniert und nimmt rasch ab; das Spektrum sollte näherungsweise das Schrwingungsverhalten der Monomereinheit widerspiegeln. Dies gilt nicht mehr bei Ketten mit regulärer Konformation (ebenes Zickzack, Helix usw.); in der Tat unterscheiden sich die Schrwingungsspektren kristalliner beträchtlich von jenen nichtkristalliner Polymerer. (Reguläre Kettenkonformation ist bei Polymeren eine Voraussetzung für Kristallinität.) Mit der Konzeption unabhängig voneinander schrwingender Mono-

mereinheiten käme man beim nichtkristallinen Polymethylmethacrylat (Abb. 17.15) auf 39 Grundschwingungen – offensichtlich immer noch zuviele. Eine genauere Analyse des Spektrums zeigt, daß die Schwingungen der beiden Methylgruppen der Monomereinheit nicht gekoppelt sind. Außerdem wirkt sich, wie ein Vergleich mit den Spektren ähnlicher Verbindungen zeigt, die unterschiedliche Bindung der CH_3 -Gruppen ($\text{C}-\text{CH}_3$ beziehungsweise $\text{O}-\text{CH}_3$) nicht auf die CH -Streckschwingungen, wohl aber auf die symmetrische Deformationsschwingung aus. Mit der vereinfachenden Annahme, daß die Gruppierungen $\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{C}-\text{CH}_2$ und $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ unabhängig voneinander schwingen, kommen wir auf 27 Grundschwingungen und damit dem Experiment ziemlich nahe*. Außerdem lassen sich so die beobachteten Absorptionsbanden einigermaßen plausibel Schwingungen dieser Gruppierungen zuordnen.

Bei der Betrachtung gekoppelter Schwingungen hatten wir bisher ein *mechanisches Modell* zugrundegelegt. Hiernach würde die Kopplung zwischen verschiedenen Gruppierungen derselben Molekel verringert oder unterbunden durch**

Atome oder starre Gruppierungen mit sehr verschiedenen Massen,
Gruppierungen mit sehr verschiedenen Bindekräften,
Gruppierungen mit stark abweichender Geometrie (Knicke, Verzweigungen und dergleichen).

Dies hat sich in zahlreichen Untersuchungen bestätigt. Ein einfaches Beispiel sind XH_2 -Gruppierungen. Das 12mal schwerere C-Atom in einer CH_2 -Gruppe kann die Kopplung zwischen den beiden H-Atomen nicht ganz unterbrechen; man beobachtet eine antisymmetrische CH_2 -Schwingung bei 2920 cm^{-1} und eine symmetrische bei 2860 cm^{-1} . Ersetzt man das C durch das mehr als doppelt so schwere Si ($M = 28\text{ g mol}^{-1}$), ist die Kopplung zwischen den beiden H-Atomen weitgehend unterdrückt: Verbindungen mit SiH_2 - oder SiH_3 -Gruppen zeigen nur eine SiH-Streckschwingung bei etwa 2140 cm^{-1} (deren Lage freilich noch von den anderen Substituenten abhängt).

Mehrfachbindungen koppeln wenig mit Einfachbindungen, ihre Streckschwingungen liegen stets in bestimmten Bereichen: $\nu(\text{C}=\text{N})$ bei etwa 2250 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bei etwa 2100 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ im weiteren Bereich von 1650 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ im weiteren Bereich von 1710 cm^{-1} .

Das Ausmaß der Kopplung reduziert sich schließlich schnell mit zunehmender Entfernung der Gruppen in einer Molekel. Befinden sich z. B. zwei Methylgruppen am selben C-Atom, dann spaltet $\delta_s(\text{CH}_3)$ in Banden bei 1390 cm^{-1} und 1365 cm^{-1} auf (Polyisobutylen), im Polypropylen (Trennung der CH_3 -Gruppen durch 4 Einfachbindungen) tritt nur eine Bande bei 1379 cm^{-1} auf.

Kopplung über längere molekulare Distanzen läßt sich beobachten, wenn die Molekelketten eine reguläre Konformation einnehmen. Dies ist besonders auf-

* In Wirklichkeit läßt sich die Aufspaltung in den beiden Dubletts bei 1275 cm^{-1} und 1243 cm^{-1} sowie 1196 cm^{-1} und 1151 cm^{-1} nicht aus den Schwingungsmöglichkeiten der Monomereinheit selbst, sondern nur durch Schwingungskopplung zwischen benachbarten Einheiten erklären. Isolierte MMA-Einheiten absorbieren bei 1203 cm^{-1} und 1143 cm^{-1} .

** Siehe hierzu J. GOUBEAU, Z. Elektrochem. **54** (1950) 505.

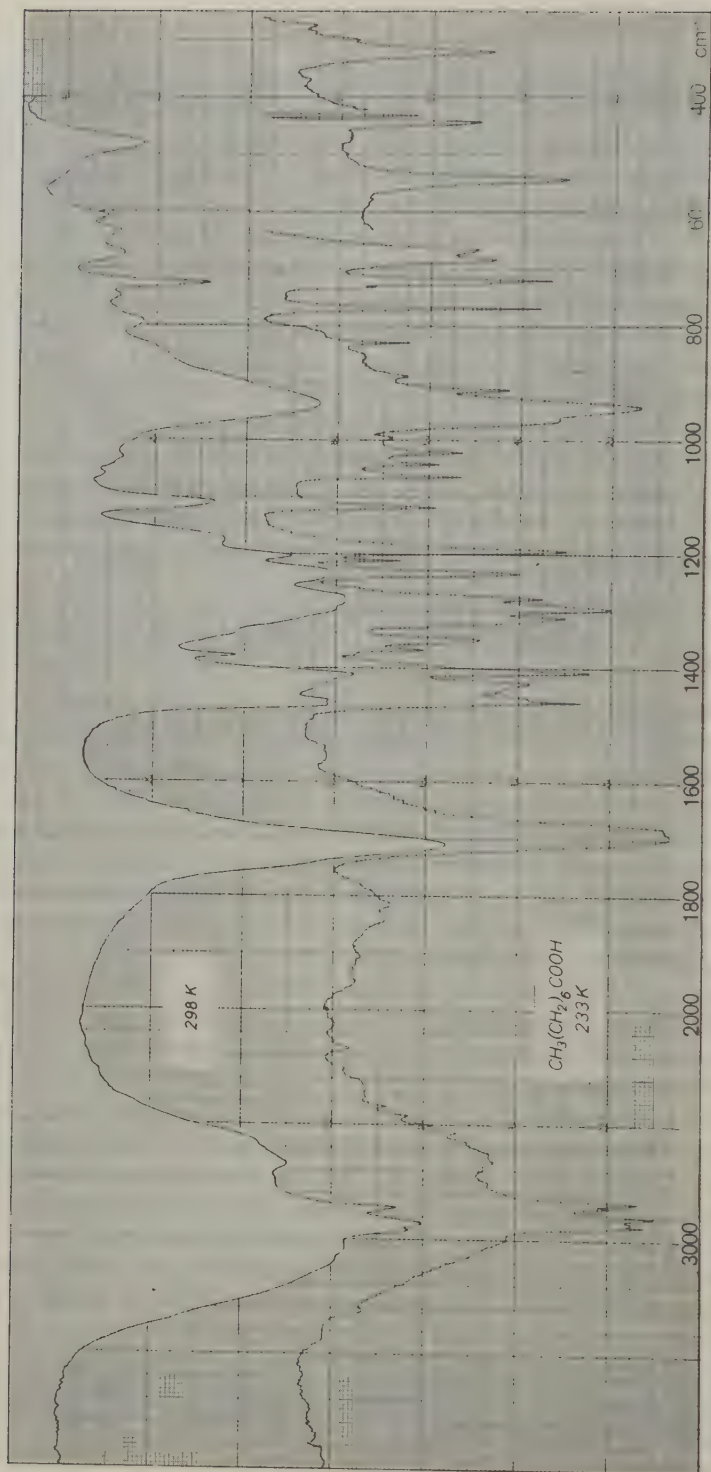


Abb. 17.22 *IR*-Absorptionsspektren der flüssigen (oben) und festen (unten, 233 K) Octansäure, aufgenommen mit dem Perkin-Elmer Mod. 325.

fällig bei *n*-Alkanen und ihren α -(ω)-substituierten Derivaten. Abb. 17.22 zeigt die Octansäure einmal im flüssigen, zum andern im festen Zustand. Die scharfen Absorptionsbanden der festen Säure sind hauptsächlich auf die planaren Methylensequenzen zurückzuführen. Die Schwingungen einer Methyleneinheit können mit gleichartigen Schwingungen der anderen Methyleneinheiten koppeln. Entsprechend der vorliegenden Geometrie sind nur Schwingungen mit wohldefinierten Phasenbeziehungen möglich. Man kann diese Schwingungen mit stehenden Wellen vergleichen.

Das mechanische Modell der Schwingungen und ihrer Kopplung reicht zur Erklärung der spektroskopischen Phänomene nicht aus. Wir wissen, daß Bindungen

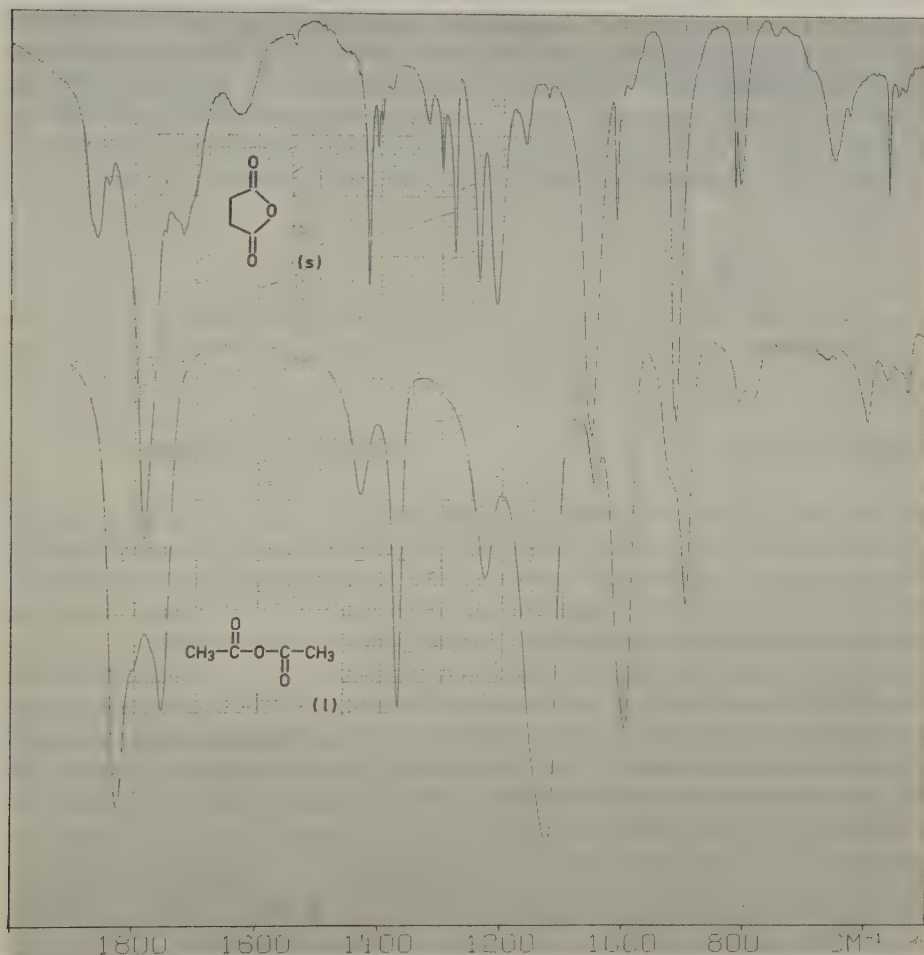
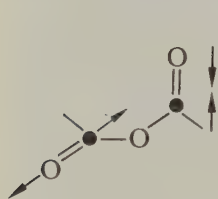


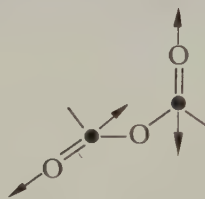
Abb. 17.23 FTIR-Spektren von Acetanhydrid (flüssig, unten) und Succinanhydrid (fest, oben), aufgenommen mit dem Nicolet-FTIR-Spektrometer 7199 (2000 ... 500 cm⁻¹).

durch Elektronen zustandekommen und daß unterschiedliche Elektronegativitäten der gebundenen Atome zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung zwischen den Atomen führen, also zu permanenten Bindungsdipolmomenten. Derartige Dipole können intra- und intermolekular mit anderen Dipolen in Wechselwirkung treten; wir sprechen dann von einer *elektrischen Kopplung*. Dieses Phänomen muß sich auf die Änderung des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit im Ablauf einer Schwingung auswirken, also auf die »Intensität« der zugehörigen Bande. Es wurde besonders eingehend an Carbonylfunktionen mit unterschiedlicher intramolekularer Nachbarschaft studiert; wir müssen uns hier mit einem einzigen Beispiel begnügen.

Die Carbonylgruppen in Anhydriden sind über das einfach gebundene Sauerstoffatom mit seinen beiden nichtbindigen Elektronenpaaren mechanisch und elektrisch miteinander gekoppelt. Gleichsinnige Ladungen stoßen sich ab; bei flüssigen, offenkettigen Anhydriden neigen die O-Atome der Carbonylgruppen also dazu, der Molekel eine Konformation aufzuzwingen, bei der diese O-Atome maximalen Abstand besitzen. Abb. 17.23 zeigt unten das Spektrum des Acetanhydrids ($2000 \dots 500 \text{ cm}^{-1}$). Die Absorptionsbanden im Bereich von 1800 cm^{-1} gehören zu den folgenden, vereinfacht dargestellten Schwingungsformen:



1829 cm^{-1} (stark)



1756 cm^{-1} (mittelstark)

Werden die Dipolmomentänderungen der beiden Carbonylgruppen vektoriell addiert, so erhält man für die beiden Schwingungsformen sehr unterschiedliche Änderungen des Gesamtdipolmoments. Die kürzerwellige und starke Bande wurde daher der Schwingungsform mit dem großen Übergangsmoment, die längerwellige jener mit dem kleinen Übergangsmoment zugeordnet.

Das Auftreten von zwei Banden wird durch die (mechanische) Schwingungskopplung erklärt. Im Succinanhydrid werden die beiden Carbonylgruppen in eine Konformation gezwungen, die sie freiwillig nicht einnehmen würden. Die beiden Banden sind nach kürzeren Wellen verschoben. Besonders auffällig ist aber, daß die kürzerwellige sehr viel schwächer ist als die andere (Abb. 17.23 oben); wir treffen also folgende Zuordnung:



1861 cm^{-1} (schwach)



1785 cm^{-1} (stark)

(Die schwache Absorption bei 1720 cm^{-1} stammt von Bernsteinsäure, die sich bei der Präparation der KBr-Tablette bildete.)

Das hier gezeigte Phänomen ist eine Konsequenz der elektrischen Kopplung; es läßt sich bei allen offenkettigen und cyclischen Anhydriden beobachten.

Für ein gründlicheres Studium der Grundlagen und Anwendungen der IR-Absorptionsspektrometrie seien zwei Standardwerke empfohlen*.

* N. B. COLTHUP, L. H. DALY, S. E. WIBERLEY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Academic Press, New York – San Francisco – London 1975; H. GÜNZLER, H. BÖCK, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie-Physik Verlag, Weinheim 1975.

18. Kapitel

Photochemie*

*Mir gehst du freundlich unter und auf, o Licht!
Und wohl erkennt mein Auge dich, Herrliches!*
Hölderlin

*Wenn das Licht von tausend Sonnen am Himmel plötzlich bräch'
hervor zu gleicher Zeit – das wäre gleich dem Glanze dieses Herr-
lichen.*

Bhagavadgita

1. Definitionen und Mechanismen

Die Photochemie ist definiert als die Wissenschaft von den chemischen Wirkungen des Lichts. Unter »Licht« verstehen wir hier nicht nur den schmalen sichtbaren Bereich (400 ... 800 nm), sondern auch einen Teil des kürzerwelligen elektromagnetischen Spektrums. Die Abgrenzung zur Strahlenchemie ist durch deren Definition gegeben. Die chemischen Wirkungen ionisierender Strahlung bezeichnen wir als strahlenchemisch, die nichtionisierender (weicherer) Strahlung als photochemisch. Der Aufwand für die Erzeugung eines Ionenpaares in Materie entspricht etwa dem dreifachen Wert der Ionisierungsenergie; typisch sind etwa 30 eV/Ionenpaar. Bei Strahlung einer Wellenlänge ≤ 40 nm ist also mit einem allmählichen Übergang photochemischer in strahlenchemische Prozesse zu rechnen.

Das Leben auf dieser Erde ist durch photochemische Prozesse entstanden und wird durch Reaktionen erhalten, die das Sonnenlicht auslöst. Die Flächenleistung der Sonnenstrahlung oberhalb der Erdatmosphäre (*Solarkonstante*) beträgt $1,36 \text{ kW m}^{-2}$; das Emissionsmaximum liegt bei 400 nm (Sonnenoberfläche). Durch die Ozonschicht in der Erdatmosphäre wird Strahlung mit einer Wellenlänge ≤ 290 nm absorbiert; dies ist wichtig für den Schutz organischen Lebens. Das Studium der photochemischen Prozesse in der Atmosphäre** (Schicksal biogener und anthropogener Stoffe, Bildung und Abbau der Ozonschicht, Entstehung von Smog), an der Erdoberfläche (Assimilation des CO_2) und im Meerwasser ist ein besonders wichtiges Gebiet der Photochemie.

Auch in höheren Organismen spielen photochemische Vorgänge eine wichtige

* Für ein gründlicheres Studium sei empfohlen das Buch von H. OKABE, *Photochemistry of small molecules*, Wiley-Interscience, New York 1978.

** M.J. McEWAN, L.F. PHILLIPS, *Chemistry of the atmosphere*, Edward Arnold, London 1975.

Rolle: Die Photochemie der Augenpigmente ermöglicht das Sehen, *UV*-Strahlung verwandelt Ergosterin in Provitamin D, kurzwellige *UV*-Strahlung kann Hautkrebs hervorrufen.

In der chemischen Technik haben einige photochemische Verfahren Bedeutung erlangt, so z. B. photochemisch ausgelöste Kettenreaktionen wie die Oxidation, Chlorierung, Sulfoxidation und Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen. Schließlich ist der photographische Prozeß eine wichtige Anwendung photochemischer Prinzipien.

Photochemische Reaktionen können in zwei Kategorien eingeteilt werden: thermodynamisch spontane (Verringerung der freien Energie) und energiespeichernde. Bei der ersten Kategorie liefert das Licht nur die Aktivierungsenergie (Kettenreaktionen, Umlagerungen). Derartige photochemische Reaktionen sind insofern unspezifisch, als sie auch mit anderen Initiatoren oder Katalysatoren durchgeführt werden können und zum selben Ergebnis führen. Grundsätzlich verschieden hiervon ist eine zweite Kategorie photochemischer Reaktionen, bei denen die freie Enthalpie des Systems zunimmt. Das Kardinalbeispiel hierfür ist die Assimilation. Offenbar wird hier ein mehr oder weniger großer Bruchteil der Strahlungsenergie in chemische Energie verwandelt. Dies geschieht über reaktive Spezies (Molekeln und Atome in den verschiedenen Anregungszuständen, seltener auch Radikale oder Ionen), die oft in sehr spezifischer Weise reagieren. Die zweite Kategorie photochemischer Prozesse zeichnet sich also nicht selten durch spezifische Mechanismen aus, die zu einem Hauptprodukt oder zu einigen wenigen Reaktionsprodukten führen.

Wie kompliziert photochemische Mechanismen sein können, mag Abb. 18.2b zeigen (S. 954). In diesem Diagramm wurden die verschiedenen nachgewiesenen Anregungszustände und sonstigen reaktiven Spezies sowie die bekannten Mechanismen so zusammengestellt, daß plausible Reaktionswege entstanden. Die Mechanismen, die letztlich zum chemischen Effekt führen, lassen sich meist sehr viel einfacher erklären; immerhin muß an jedem Fall einer photochemischen Reaktion geprüft werden, welche der hier gezeigten Spezies und Mechanismen eine Rolle spielen.

Wir wollen einmal annehmen, die Molekel AB befinde sich in einem Singulettgrundzustand S_0 . Durch Absorption eines Quants $h\nu$ kann sie in einen angeregten Singulettzustand S_1^z übergehen, der aber instabil sein soll und bei der ersten Schwingung zerfällt. Das Absorptionsspektrum für den Übergang ($S_1^z \leftarrow S_0$) wäre also diffus. Alternativ könnte die Absorption ($S_1^w \leftarrow S_0$) zu einem schwingungsangeregten, aber stabilen höheren Singulettzustand führen (Absorptionsbande). Ein Singulett-Triplett-Übergang ($T_1^y \leftarrow S_0$) ist zwar verboten, findet aber schon bei einfachen Molekeln mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit statt. Bei komplizierteren organischen Molekeln sind solche Übergänge gar nicht selten. Diese angeregten Triplettzustände haben eine höhere Lebensdauer und können bei photochemischen Mechanismen durchaus eine Rolle spielen. Der photochemischen Reaktion entgegen wirken zahlreiche Möglichkeiten der Desaktivierung: Fluoreszenz (Übergang in den Grundzustand ohne Änderung der Multiplizität), Phosphoreszenz (Übergang von einem Triplett- in den Grundzustand), strahlungslose

Übergänge, Excitonenübertragung, Stoßdesaktivierung. Diese Vorgänge sollen in den nächsten Abschnitten noch eingehender diskutiert werden.

2. Grundlagen der Photochemie

Das *Grundprinzip der photochemischen Aktivierung* wurde 1818 von GROTHUSS und DRAPER formuliert und ist nichts anderes als eine besondere Aussage des I. Hauptsatzes der Thermodynamik:

Nur das von einem Stoff absorbierte Licht kann eine photochemische Veränderung hervorrufen.

Dieses Prinzip war eine Zeitlang recht hilfreich, da man bis zur Aufstellung der Quantentheorie den Unterschied zwischen Streuung und Absorption nicht zu deuten verstand.

Die Vorstellung des Energiequantums wurde von STARK (1908) und EINSTEIN (1912) auf photochemische Reaktion von Molekeln angewandt. Das von diesen Autoren aufgestellte *Prinzip der Quantenaktivierung* lautet:

Beim Primärschritt eines photochemischen Prozesses wird jeweils eine Molekel durch ein absorbiertes Strahlungsquant aktiviert.

Es ist wichtig, zwischen dem Primärschritt der Lichtabsorption und den nachfolgenden Vorgängen zu unterscheiden. Eine aktivierte Molekel erleidet nicht notwendigerweise eine nachfolgende chemische Veränderung; andererseits kann bei Kettenreaktionen eine einzige reaktive Spezies den Umsatz zahlreicher anderer Molekeln bewirken. Das Prinzip der Quantenaktivierung kann also keinesfalls so verstanden werden, daß für jedes absorbierte Lichtquant eine Molekel reagiert.

Die Gültigkeit des STARK-EINSTEIN-Prinzips beruht u. a. darauf, daß die Lebensdauer angeregter Zustände gewöhnlich kurz und die in der Zeiteinheit absorbierte Lichtenergie ziemlich gering ist. Mit Lasern und anderen Lichtquellen hoher Intensität lassen sich auch photochemische Primärprozesse auslösen, bei denen durch eine bestimmte Molekel mehr als ein Quant absorbiert wird

Die Energiemenge $E = Lh \frac{c}{\lambda} = Lh\nu$ ($L \hat{=}$ AVOGADROSche Konstante) nennt man ein *Einstein*. Die Energie eines »Mols Lichtquanten« hängt von der Wellenlänge ab. Für $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$ (orange) gilt:

$$E = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8}{0,6 \cdot 10^{-6}} \text{ J mol}^{-1} \approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Diese Energie reicht aus, um ein Mol schwacher kovalenter Bindungen zu spren-

gen. Für die Dissoziation von C – C- und anderen starken Bindungen ($DH > 300 \text{ kJ mol}^{-1}$) wird UV-Strahlung benötigt.

Unter der *Quantenausbeute* einer photochemischen Reaktion verstehen wir die Zahl der je absorbiertem Strahlungsquant chemisch veränderten Molekeln. Meist wird die Quantenausbeute auf die Zahl der Molekeln des gewünschten Reaktionsproduktes oder auf die Zahl der umgesetzten Molekeln des Ausgangsstoffs bezogen. Eine spezifischere Definition der Quantenausbeute werden wir treffen können, sobald wir den Mechanismus der photochemischen Aktivierung etwas eingehender kennengelernt haben.

Abb. 18.1 zeigt eine photochemische Versuchsvorrichtung. Das Licht einer intensiven Lichtquelle geht zunächst durch einen Monochromator, der ein schmales Wellenlängenband im gewünschten Bereich liefert. Das monochromatische Licht durchsetzt die Reaktionszelle; das vom chemischen System durchgelassene Licht wird mit einem *Aktinometer* (Thermoelement, Bolometer oder dergleichen) gemessen.

Als Beispiel für einen einfachen (energiespeichernden) photochemischen Prozeß betrachten wir die Photodissoziation des gasförmigen Iodwasserstoffs mit UV-Licht ($0,2537 \mu\text{m}$): $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$. Nach der Absorption von 307 J an Strahlungsenergie hatten sich $1,30 \cdot 10^{-3}$ Mole HI zersetzt. UV-Licht einer Wellenlänge von $0,2537 \mu\text{m}$ hat eine Quantenenergie von $h\nu = (6,63 \cdot 10^{-34}) \cdot (3,0 \cdot 10^8 / 0,2537 \cdot 10^{-6}) \text{ J} = 7,84 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Das System hat daher $(307 / 7,84 \cdot 10^{-19})$ Quanten $= 3,92 \cdot 10^{20}$ Quanten oder $(3,92 \cdot 10^{20} / 6,02 \cdot 10^{23})$ Einstein $= 6,50 \cdot 10^{-4}$ Einstein absorbiert. Die Quantenausbeute (Zahl der umgesetzten Mole/Einstein) für die Photodissoziation des Iodwasserstoffs beträgt also $\Phi = (1,30 \cdot 10^{-3} / 6,50 \cdot 10^{-4}) = 2,00$. Dieses Ergebnis zeigt, daß es sich hier um eine kurze Reaktionsfolge handeln muß:

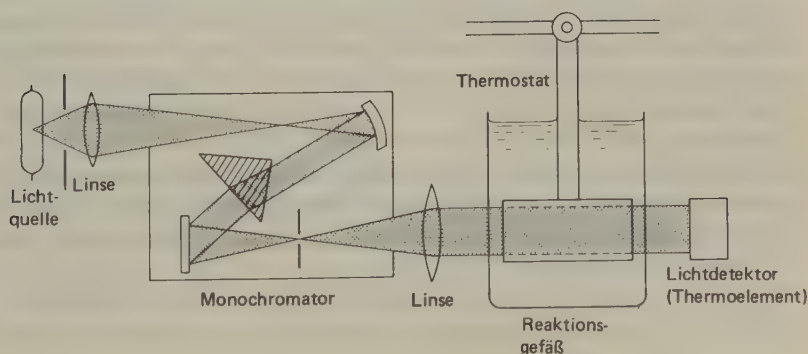
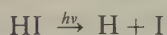
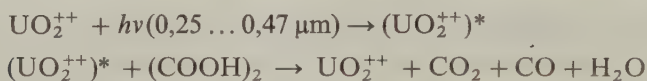


Abb. 18.1 Photochemische Versuchsanordnung.

Unter *Photosensibilisierung* versteht man eine indirekte Strahlenwirkung. Hierbei wird die Strahlungsenergie zunächst durch eine nicht unmittelbar am Reaktionsgeschehen beteiligte Spezies aufgenommen und anschließend an eine Molekel abgegeben, die dann Photodissoziation erleidet oder eine andere chemische Reaktion eingeht. Beispiele sind die durch Quecksilberatome sensibilisierte Photodissoziation gasförmigen Wasserstoffs durch kurzwelliges *UV*-Licht und die durch Farbstoffe erzielte Sensibilisierung von Photoplatten für langwelliges Licht.

Wenn eine photosensibilisierte chemische Reaktion streng reproduzierbar ist, dann kann sie als *chemisches Aktinometer* verwendet werden. Ein bekanntes Beispiel ist die durch Uranylionen sensibilisierte Photolyse der Oxalsäure. Das UO_2^{++} -Ion absorbiert Strahlung zwischen 0,25 und 0,47 μm . Das angeregte Ion überträgt seine Energie entweder direkt oder über eine Wassermolekel auf die gelöste Oxalsäure, welche anschließend in CO_2 , CO und H_2O zerfällt (* $\hat{=}$ angeregter Zustand):



Ausgangs- und Endkonzentration der Oxalsäure lassen sich leicht durch Titration mit Permanganat bestimmen. Die Quantenausbeute ist wellenlängenabhängig (254 nm: 0,60; 366 nm: 0,49; 435 nm: 0,58). Neuerdings wird Kaliumferrioxalat als aktinometrische Substanz verwendet (Reduktion zu Fe^{++}).

3. Aufteilung der Anregungsenergie in einer Molekel

Die Absorption eines Lichtquants durch eine Molekel führt meist zu einem Übergang vom Singulettgrundzustand zu einem höher angeregten Singulettzustand. Die meisten Molekeln besitzen einen angeregten Triplettzustand etwas unterhalb des niedrigst angeregten Singulettzustandes. Wenn das angeregte Elektron (eines aus dem bindenden Elektronenpaar) antiparallelen Spin behält, nennt man den Anregungszustand ein Singulett. Wenn bei der Elektronenanregung jedoch eine Spinumkehr† stattfindet, so daß die beiden ursprünglich bindenden Elektronen parallelen Spin besitzen, dann nennt man diesen Anregungszustand ein Triplett. Diese Situation wird durch Abb. 18.2a symbolisiert. Mit diesem vereinfachten Diagramm der Elektronenzustände einer Molekel können wir die Primärvorgänge der photochemischen Aktivierung deuten. Die Deutung der Phosphoreszenz als der Strahlung, die mit einem Übergang von einem metastabilen Zustand (Triplettzustand) zum Grundzustand¹ verknüpft ist, stammt von JABLONSKI (1935).

Unmittelbar nach dem ersten Quantensprung finden physikalische Vorgänge statt, die um viele Zehnerpotenzen schneller als die schnellste Reaktion sind. Unter

† »Verbotene« Übergänge (Änderung der Multiplizität).

innerer Umwandlung verstehen wir einen strahlungslosen, isoenergetischen Übergang zwischen zwei Zuständen gleichen Spins ($S_2 \rightarrow S_1$ oder $T_2 \rightarrow T_1$); der Übergang führt vom niedrigsten Schwingungszustand eines höheren Elektronenzustands zu einem energiegelichen höheren Schwingungszustand des nächstniederen Elektronenzustands. Der Übergang von einem höheren Singulett- zum Grundzustand ist mit der Emission von *Fluoreszenzlicht* verknüpft. Strahlungslos ist der Übergang von einem höheren Singulettzustand in einen energiegelichen Triplettzustand (*intersystem crossing* unter Spinumkehr). Der Übergang von hier in den Singulettgrundzustand ist wiederum nur unter Spinumkehr möglich. Schon bei einfacheren Molekeln ist Spinumkehr nicht streng verboten; bei größeren organischen Molekeln kommt sie recht häufig vor. Immerhin können Triplettzustände eine lange Lebensdauer haben; der Übergang in den Grundzustand ist mit der Emission von *Phosphoreszenzlicht* verknüpft.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß das von einer angeregten Molekel emittierte Phosphoreszenzlicht immer, das Fluoreszenzlicht meistens rotverschoben ist gegenüber der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Ausnahmen sind die Resonanzfluoreszenz (Anregung von Natriumdampf durch NaD-Strahlung) und die anti-STOKESSche Fluoreszenz (die Molekel befindet sich bei der Anregung schon in einem höher angeregten Zustand und kehrt anschließend in den Grundzustand zurück).

Unser Anregungsschema für eine Molekel zeigt drei wichtige Zustände: den Singulettgrundzustand, das erste angeregte Singulett und das erste angeregte Triplett. Jedes von einer normalen polyatomigen Molekel absorbierte Quant wird also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aufgeteilt zwischen dem jeweils niedrigst angeregten Singulett oder Triplett. Die gesamte emittierte Strahlung nennen wir Lumineszenz; sie besteht aus zwei Komponenten, der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Wir können nun auch eine Quantenausbeute der Lumineszenz definieren. Hierunter verstehen wir das Verhältnis der Zahl der Strahlungsübergänge zur Gesamtzahl der Übergänge (strahlende oder strahlungslose). Wenn wir also mit f die Wahrscheinlichkeit eines Strahlungsüberganges aus dem angeregten in den Grundzustand (unter Emission eines Lichtquants) und mit g die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang der Molekel bezeichnen, dann gilt für die Lumineszenzausbeute Φ_L :

$$\Phi_L = \frac{f}{f + g}$$

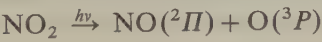
Tab. 18.1 zeigt einige spektroskopische Eigenschaften aromatischer Verbindungen, die in glasförmig eingefrorenem Alkohol-Ethylether dispergiert sind (77 K). Unter diesen Bedingungen kann keine Stoßdesaktivierung stattfinden, und die Phosphoreszenzspektren (und ihr Abklingen) lassen sich leicht beobachten.

Verbindung	Niedrigster Triplett- zustand	Niedrigster Singulett- zustand	Lebensdauer der Phos- phoreszenz	Quanten- ausbeute der Phos- phoreszenz	Quantenaus- beute der Fluoreszenz
	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	τ/s	Φ_P	Φ_F
Benzaldehyd	24950	26750	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,49	0,00
Benzophenon	24250	26000	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,74	0,00
Acetophenon	25750	27500	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,62	0,00
Phenanthren	21700	28900	3,3	0,14	0,12
Naphthalin	21250	31750	2,3	0,03	0,29
Diphenyl	23000	33500	3,1	0,17	0,21
Decadeutero- diphenyl	23100	33650	11,3	0,34	0,18

Tab. 18.1 Spektroskopische Eigenschaften aromatischer Verbindungen (dispergiert in Alkohol-Ethylether-Glas bei 77 K) [nach V. L. ERMOLAEV, *Soviet Physics Uspekhi* 80 (1963) 333].

4. Lumineszenz

In diesem Abschnitt wollen wir uns noch etwas eingehender mit den Leuchterscheinungen bei angeregten Systemen befassen. Die Bezeichnungen *Fluoreszenz* (Übergang ohne Änderung der Multiplizität) und *Phosphoreszenz* (Übergang mit Änderung der Multiplizität) gehen auf G. N. LEWIS zurück. Fluoreszenz unterscheidet sich von der RAYLEIGH-Streuung dadurch, daß bei jener zuvor ein Lichtquant absorbiert werden muß. Der niedrigst angeregte Singulettzustand hat bei den meisten Molekeln eine Lebensdauer von etwa 10^{-8} s, genauer gesagt: Zwischen dem primären Anregungsvorgang und der Emission von Fluoreszenz verstreichen bei den meisten Molekeln 10^{-8} s. Bei einem Druck von 1 atm erleidet eine Molekel in einem gasförmigen System etwa 100 Zusammenstöße in 10^{-8} s. Die Folge hiervon ist, daß angeregte Molekeln in den meisten gasförmigen Systemen bei gewöhnlichem Druck ihre Anregungsenergie durch Stoßdesaktivierung verlieren, bevor sie überhaupt fluoreszieren können. Diesen Vorgang bezeichnet man als *Fluoreszenzlöschung*. Bei zahlreichen Systemen kann Fluoreszenz beobachtet werden, wenn man den Druck hinreichend verringert. Ein Beispiel ist die Fluoreszenz von NO₂, das mit Licht der Wellenlänge 436 nm angeregt wurde. Das Absorptionsspektrum von NO₂ zeigt viele scharfe Banden im sichtbaren Bereich; diese sind auch die Ursache für die rotbraune Färbung des Gases. Im UV (370 nm) werden die Banden jedoch diffus, und von 330 nm an beobachtet man nur noch eine kontinuierliche Absorption. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Quantenenergie schon bei 395 nm hinreicht, um eine NO-Bindung zu sprengen:



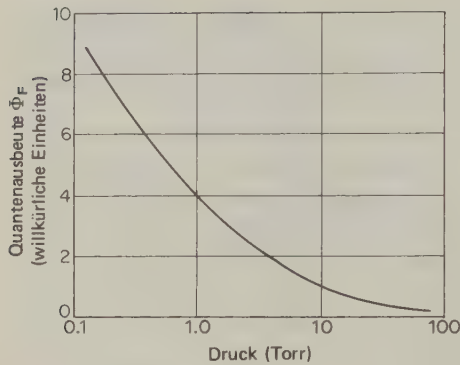


Abb. 18.3 Relative Quantenausbeute für die Fluoreszenz des NO_2 .

Wenn man NO_2 -Gas mit violettem Licht (436 nm) bestrahlt, tritt eine stark druckabhängige Fluoreszenz auf. In Abb. 18.3 ist die Quantenausbeute Φ_F für die Fluoreszenz (in willkürlichen Einheiten) gegen den Druck abgetragen; es wird deutlich, daß mit steigendem Druck zunehmende Fluoreszenzlöschung eintritt. Bemerkenswert ist die relativ große Lebensdauer von 10^{-5} s des angeregten Zustandes von NO_2 .

Einen kinetischen Ausdruck für die Fluoreszenzlöschung erhält man durch Betrachtung der beiden parallelen Vorgänge für die Desaktivierung einer angeregten Molekel M^* :



Für die Geschwindigkeit der Desaktivierung gilt dann:

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = k_1[M^*] + k_2[M^*][Q]$$

Bezeichnen wir die Intensität des absorbierten Lichtes mit I_0 und die Intensität der Fluoreszenz mit I , dann gilt für die *Fluoreszenzausbeute* A_F (Bruchteil der angeregten Molekeln, die unter Fluoreszenz in den Grundzustand übergehen):

$$A_F = \frac{I}{I_0} = \frac{k_1[M^*]}{k_1[M^*] + k_2[M^*][Q]} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)[Q]} \quad [18.1]$$

Wenn wir k_1 aus einer unabhängigen Bestimmung der Lebenszeit τ des angeregten Zustandes in Abwesenheit einer Löschsubstanz Q kennen ($k_1 = \tau^{-1}$), dann können wir die Geschwindigkeitskonstante k_2 des Löschvorganges bestimmen. Üblicherweise drückt man das Ergebnis als *Wirkungsquerschnitt für den Löschvor-*

gang $\sigma_Q \cdot \pi d_{12}^2/4$, aus, dessen Wert so gewählt werden muß, daß der aus der einfachen Stoßtheorie berechnete Wert für k_2 [9.56] genau dem experimentellen Wert entspricht. Da für eine Energieübertragung keine Aktivierungsenergie benötigt wird, erhalten wir mit [9.56]:

$$\sigma_Q = \frac{1}{4L} \left(\frac{\pi \mu}{8kT} \right)^{1/2} k_2$$

[18.2]

Gas	$\sigma_Q/10^{-20} \text{ m}^2$	Gas	$\sigma_Q/10$
O ₂	13,9	CO ₂	2,48
H ₂	6,07	PH ₃	26,2
CO	4,07	CH ₄	0,06
NH ₃	2,94	n-C ₇ H ₁₆	24,0

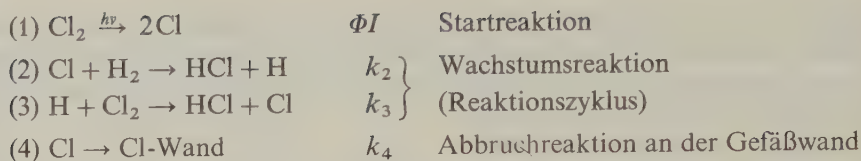
Tab. 18.2 Effektive Wirkungsquerschnitte für die Löschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers.

Tab. 18.2 zeigt als Beispiel für solche Berechnungen die Löschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers ($^1S_0 \leftarrow ^3P_1$) durch zugesetzte Gase. Die starke Wirkung des Wasserstoffs und bestimmter Kohlenwasserstoffe beruht auf der Sensibilisierung von Dissoziationsreaktionen durch das Hg:



5. Photochemisch ausgelöste Kettenreaktionen

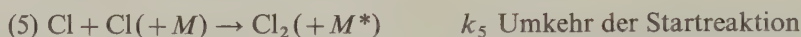
Bei der Photodissoziation einer Molekel entstehen häufig reaktive Atome oder Radikale. Unter bestimmten Voraussetzungen besitzen diese zudem höhere kinetische Energie oder sind in angeregtem Zustand; man nennt sie dann *heiße Atome* oder *Radikale*. Wenn das System, in dem diese Atome oder Radikale gebildet werden, eine Reaktion mit negativer freier Enthalpie durchführen kann und zudem die reaktiven Spezies (*Kettenträger*) reproduziert, dann schließt sich an die photochemische Initiierungsreaktion eine *Kettenreaktion* an (9-15). Als Beispiel betrachten wir die bekannte Chlorknallgasreaktion. Wenn man eine Mischung aus Chlor und Wasserstoff mit Licht im Absorptionsbereich des Chlors ($\lambda < 480 \text{ nm}$) bestrahlt, dann bildet sich explosionsartig Chlorwasserstoff. Unter Laborbedingungen beträgt die Quantenausbeute $10^4 \cdots 10^6$ (in einem unendlich großen Reaktionsgefäß beträgt sie ∞). Der hohe Wert für Φ wurde von NERNST (1918) durch eine lange Reaktionskette gedeutet. Die Kinetik der Reaktion ergibt sich aus den folgenden Reaktionsschritten (die Zahlenindizes bedeuten in diesem Falle nicht die Reaktionsordnung):



Durch Einführung der Stationaritätsbedingung für $[\text{Cl}]$ und $[\text{H}]$ (9-15) erhalten wir die folgende Differentialgleichung für die Geschwindigkeit der HCl-Bildung:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{HCl}]}{dt} &\equiv v_{br} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] \\ &= \frac{2k_2\Phi I}{k_4}[\text{H}_2]; v_{br}^{\text{initial}} \sim \Phi I\end{aligned}$$

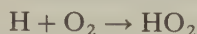
Je nach den Reaktionsbedingungen müssen wir statt der Abbruchreaktion an der Gefäßwand (4) auch eine Rekombination der Chloratome in der Gasphase in einem Dreierstoß (mit einer inerten Molekel) in Betracht ziehen:



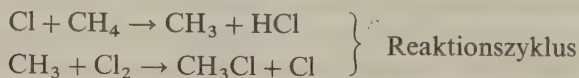
In diesem Falle lautet die Differentialgleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von HCl:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{H}_2] \left[\frac{\Phi I}{k_5[M]} \right]^{\frac{1}{2}}; v_{br}^{\text{initial}} \sim \Phi I^{\frac{1}{2}}$$

Mit reinem H_2 und Cl_2 im Labormaßstab ist die initiale Reaktionsgeschwindigkeit proportional I^n , wobei n einen Wert zwischen $1/2$ und 1 besitzt. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Reaktionen 4 und 5 als Abbruchreaktionen miteinander konkurrieren. Die Reaktion ist empfindlich gegenüber Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff. Der Grundzustand des O_2 ist ein stabiles Triplett (Biradikal); Sauerstoff wirkt also als Radikalfänger und fängt aus dem System die H-Atome heraus:



Ein weiteres Beispiel für eine photochemisch ausgelöste Kettenreaktion ist die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen (am Beispiel des Methans):



Endlich können auch zahlreiche Polymerisationen photochemisch ausgelöst werden. Diese Tatsache zeigt übrigens, daß Kettenreaktionen nicht notwendigerweise von freien Radikalen, sondern auch von angeregten Molekeln (z. B. in einem Triplettzustand) ausgelöst werden können. Reaktionen zwischen Radikalen und

Molekeln haben eine relativ kleine Aktivierungsenergie; sie liegt meist zwischen 40 kJ mol^{-1} und 80 kJ mol^{-1} . Noch niedriger ist die Aktivierungsenergie für die Kombination von Radikalen (im Dreierstoß); sie braucht bei kinetischen Betrachtungen meist nicht berücksichtigt zu werden.

6. Photolyse in Flüssigkeiten

Zwei Radikale, die sich bei der Photodissoziation einer Molekel in Gasphase gebildet haben, besitzen nur eine geringe Chance, sich wieder zu treffen und in einem Dreierstoß zu rekombinieren. Eine Flüssigkeit ist rund 10^3 mal dichter als ein Gas unter Normalbedingungen; eine bestimmte Molekel erleidet in einer Sekunde in einem Gas (1,013 bar) etwa 10^{10} , in einer Flüssigkeit etwa 10^{13} binäre Zusammenstöße. Im selben Maß nehmen auch die selteneren Dreierstöße zu. Die mittlere freie Weglänge der Molekeln in einer Flüssigkeit liegt in der Größenordnung des Molekeldurchmessers. Ein zusammengehöriges Radikalpaar befindet sich also gewissermaßen in einem Käfig; die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination ist sehr groß. (Tatsächlich finden sich die beiden Radikale meist schon nach wenigen Zusammenstößen mit anderen Molekeln wieder, also innerhalb von einigen 10^{-13} s .) Nach einer halbquantitativen Abschätzung von R. NOYES beträgt z.B. bei der Photodissoziation des Iods in Hexanlösung die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination zusammengehöriger Paare von Iodatomen etwa 0,5. Diese Rekombination von Radikalpaaren, die zuvor dieselbe Molekel gebildet haben, nennt man *geminale Rekombination*.

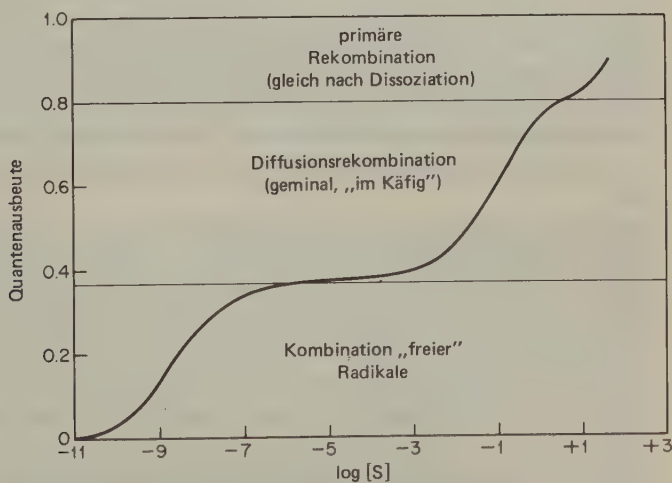


Abb. 18.4 Quantenausbeute für eine Photolyse in flüssiger Phase in Abhängigkeit von der Konzentration des Radikalfängers.

Das folgende Schema zeigt die Reaktionsmöglichkeiten nach einer Photodissoziation in flüssiger Phase (S = Radikalfänger, X = reaktive Molekel):

$AB \rightarrow (A + B)$	Photodissoziation, primäre Radikalpaare im Käfig
$(A + B) \rightarrow AB$	geminale Rekombination
$(A + B) \rightarrow A + B$	Trennung der Radikale durch Diffusion (freie Radikale)
$A + S \rightarrow AS$ $B + S \rightarrow BS$	Reaktion mit Radikalfängern
$A + B \rightarrow AB$ $2A \rightarrow A_2$ $2B \rightarrow B_2$	Kombination freier Radikale
$A + X \rightarrow \text{Produkte}$ $B + X \rightarrow \text{Produkte}$	Radikal-Molekel-Reaktionen

Ein bestimmter Bruchteil primärer Radikale entkommt den »Käfig« (*freie Radikale*). Dieser Bruchteil läßt sich durch die Zugabe von *Radikalfängern* bestimmen; dies sind »stabile« (wenig reaktive) Radikale wie Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) und Sauerstoff oder Molekeln, die unter Zerfall (I_2) oder Anlagerung (radikalisch polymerisierende Stoffe) mit den freien Radikalen reagieren. Abb. 18.4 zeigt die Quantenausbeute einer radikalischen Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration eines angegebenen Radikalfängers.

7. Energieübertragung in kondensierten Systemen

Eine elektronisch angeregte Molekel in Gasphase kann ihre Energie durch zwei Mechanismen auf andere Molekeln übertragen: entweder durch Emission eines Photons, das von einer anderen Molekel wieder absorbiert wird, oder durch direkte Energieübertragung bei einem Zusammenstoß. In kondensierten Systemen gibt es auch weitere Mechanismen der Energieübertragung über größere Distanzen.

Ein solcher Mechanismus der Energieübertragung wurde zuerst 1924 von JEAN PERRIN in einer allgemeinen Diskussion der Depolarisation der Fluoreszenz berichtet. Spätere, eingehendere Untersuchungen stammen von WAWILOW und GALANIN. Wenn man einen Farbstoff in stark verdünnter Lösung mit polarisiertem Licht bestrahlt, dann ist das emittierte Licht ebenfalls polarisiert. Mit zunehmender Konzentration des Farbstoffs in der Lösung wird jedoch das Fluoreszenzlicht zunehmend depolarisiert. PERRIN schloß aus dieser Beobachtung, daß es *eine* Molekel ist, die das Energiequant des polarisierten Lichts absorbiert, und eine andere, die depolarisiertes Fluoreszenzlicht emittiert. Diese Annahme schließt also die Vorstellung einer Übertragung der Elektronenanregungsenergie von einer Molekel zu einer anderen über beträchtliche Distanzen (bis 10 nm) ein.

Spätere Untersuchungen wurden an verdünnten Lösungen zweier verschiedener Stoffe durchgeführt; hierbei wurden Systeme gefunden, bei denen das Licht vom einen Stoff absorbiert und vom anderen als Fluoreszenzlicht wieder emittiert wurde. Hierdurch wurde eine zwischenmolekulare Übertragung der Anregungsenergie bewiesen; dieses Phänomen nennt man *sensibilisierte Fluoreszenz*. Ein gutes Beispiel hierfür ist eine Lösung, die 1-Chloranthracen und Perylen enthält; der größte Teil der Energie wird vom 1-Chloranthracen absorbiert, das Perylen hingegen emittiert die Energie wieder als Fluoreszenzlicht.

Die Theorie der zwischenmolekularen Energieübertragung über größere Bereiche wurde hauptsächlich von T. FÖRSTER* (von 1948 an) entwickelt. Die Übertragung wird durch eine Überlappung zwischen der Emissionsbande des Donors und der Absorptionsbande des Rezeptors ermöglicht. Der angeregte Donor tritt mit dem nicht angeregten Rezeptor durch einen Dipol-Dipol-Mechanismus in Wechselwirkung, ähnlich dem Mechanismus, der für die LONDONSchen Kräfte (22-7) verantwortlich ist. Das Wechselwirkungspotential bei derartigen Kräften ist proportional r^{-6} ; hierbei ist r der zwischenmolekulare Abstand. Nach dieser Theorie beträgt die mittlere Energieübertragungszeit zwischen Molekelpaaren 10^{-11} s bis 10^{-8} s.

8. Photosynthese in Pflanzen (Assimilation)

Die photochemischen Mechanismen bei der Assimilation des CO_2 sind noch nicht völlig geklärt; es ist jedoch recht wahrscheinlich, daß zu den ersten physikalisch-chemischen Schritten eine PERRIN-FÖRSTERSche Energieübertragung gehört, wie sie bei der sensibilisierten Fluoreszenz beobachtet wurde. Sowohl höhere Pflanzen als auch bestimmte Protozoen und Bakterien können photochemische Reaktionen ausführen, bei denen Strahlungsenergie der Sonne in freie chemische Energie verwandelt wird (Bildung von Kohlehydraten und anderen Produkten). Die Photosynthese geschieht formal in zwei Stufen:



Hierbei wird natürlich nicht impliziert, daß der Wasserstoff an irgendeiner Stelle des Assimilationsmechanismus in Form von Atomen auftaucht; er symbolisiert hier lediglich die Übertragung negativer Ladungen. Ebenso wenig tritt das Reduktionsprodukt (HCOH) als freie Molekel auf. Die Reduktionsgleichung des CO_2 berücksichtigt die Tatsache, daß der gesamte, bei der Assimilation frei werdende Sauerstoff aus dem Wasser stammt; dies haben Studien mit H_2^{18}O ergeben.

In grünen Pflanzen und Algen kommt vor allem das Chlorophyll a (Abb. 18.5) und

* T. FÖRSTER, *Radiation Research, Suppl.* 2 (1960) 326.

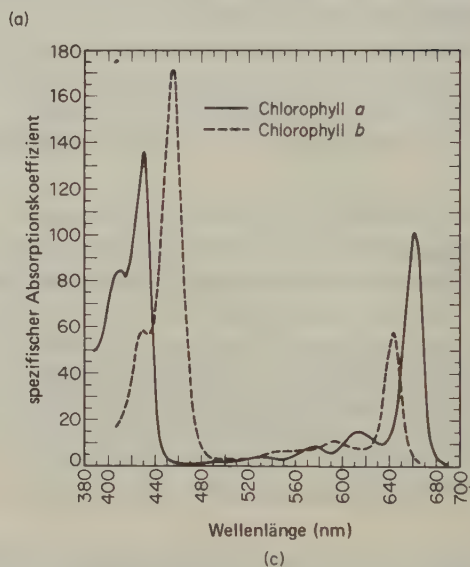
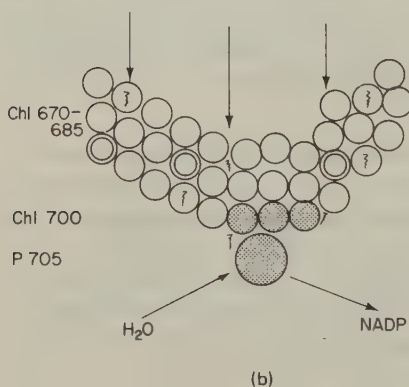
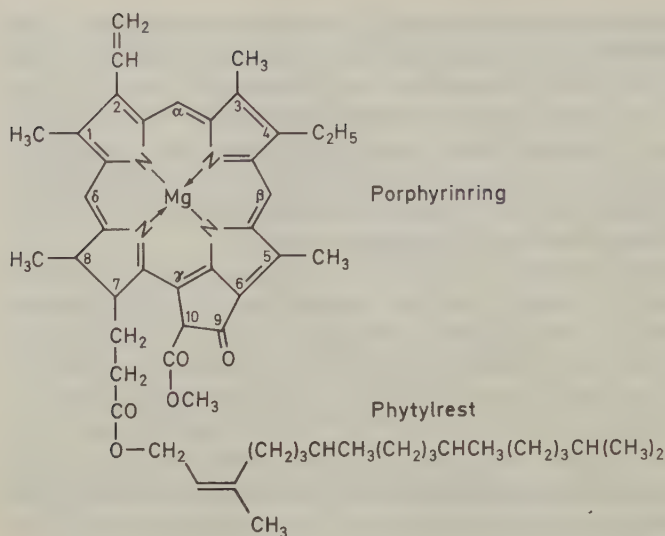


Abb. 18.5 Modellvorstellung der Wirkung des Chlorophylls bei der Photosynthese. (a) Struktur des Chlorophylls a. Im Chlorophyll b sitzt an der Stelle 3 CHO statt CH_3 . (b) Schema des »Trichtereffekts« (*funneling*): Die vom Chlorophyll (Chl 670–685) und anderen Pigmenten (Doppelkreise) in den Plastiden absorbierte Strahlungsenergie wird in bestimmte Energiesenken oder -fallen (Chl 700–P 705) weitergeleitet; diese verwenden die gespeicherte Energie für die Elektronenübertragung vom H_2O zum Nicotinsäureamid-adenin-dinucleotidphosphat (NADP). (c) Absorptionsspektren des Chlorophylls a und b [F.P. Zscheile und C.L. Comar, *Botanical Gazette* 102 (1941) 463]. Ordinate: spezifischer Absorptionskoeffizient $\cdot 10^{-3}$, Abszisse: Wellenlänge (nm). Um zu den molaren Absorptionskoeffizienten zu kommen, müssen die Werte für das Chlorophyll a mit 902,5 und die für Chlorophyll b mit 907,5 multipliziert werden.

in wesentlich geringeren Konzentrationen das Chlorophyll b vor. Außer diesen beiden gibt es noch zahlreiche andere Pigmente, die in pflanzlichen photosynthetischen Systemen Licht absorbieren; sie scheinen jedoch nur als »Hilfsarbeiter bei der Lichternte« zu wirken. Das Absorptionsmaximum dieses Chlorophyllgemischs liegt im gelb-roten Bereich des sichtbaren Spektrums; die Absorption eines einzelnen Quants reicht also niemals aus, um CO_2 unter Sauerstoffentwicklung zu reduzieren. Bevor irgendeine chemische Reaktion auftreten kann, muß also die Anregungsenergie zuerst einmal an bestimmte aktive Zentren oder Strahlungsfallen übertragen und gesammelt werden (Abb. 18.5). Die Natur dieser katalytischen Zentren ist noch nicht bekannt: es mag sich um einen besonderen Triplettzustand des Chlorophylls, um eine Verbindung zwischen Chlorophyll a und einem Protein oder Lipid oder um ein Derivat mit der Chlorophyllstruktur handeln. Dieser Mechanismus der Energiespeicherung ist erstaunlich wirksam. Die Gesamtreaktion $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HCOH}) + \text{O}_2$ hat einen (molekularen) Energiebedarf von 4,8 eV. Rotes Licht (680 nm) hat eine Quantenenergie von etwa 1,8 eV; bei einer Quantenausbeute von 1 würden also 2,6 Quanten für eine Reaktionseinheit in der obigen Formulierung benötigt. In Wirklichkeit ist die Quantenausbeute bei der Assimilation $\Phi = 0,125$; es werden also etwa 8 Quanten je Reaktionseinheit benötigt. Dies sind immerhin 32,5% der theoretischen Ausbeute. Durch diese Assimilationsreaktion, durch die auf unserer Erde organisches Leben überhaupt erst ermöglicht wurde, werden jährlich mindestens 10^{13} kg organische Materie gebildet.

Die Absorptionsbanden des Chlorophylls a bei 680 nm und des Chlorophylls b bei 644 nm [Abb. 18.5(c), etherische Lösungen] sind für die Photosynthese entscheidend. In der Pflanze ist das gesamte Chlorophyll in besonderen Organellen verteilt, den *Chloroplasten*. Innerhalb der Chloroplaste sind die Pigmentmolekeln relativ fest mit Membranstrukturen verbunden, die man *Grana* nennt. Abb. 18.6 zeigt das elektronenmikroskopische Bild eines bestimmten Ausschnitts eines Chloroplasten. Es wird angenommen, daß die besondere Anordnung der Chlorophyllmolekeln in den Grana die zwischenmolekulare Energieübertragung erleichtert. Der Absorption eines Quantums $h\nu$ in irgendeiner Molekel folgt unmittelbar die zwischenmolekulare Wanderung der Anregungsenergie; diese wird so lange von Molekel zu Molekel weitergegeben, bis sie ein aktives Zentrum (Energiefalle) erreicht hat. In diesem Zusammenhang ist es sehr bezeichnend, daß die Quantenausbeute der Fluoreszenz (Φ_F) des Chlorophylls in lebenden Zellen sehr klein ist; die zu beobachtende schwache Fluoreszenz ist stark depolarisiert. Diese Beobachtungen unterstützen die Annahme, daß die Übertragung der Strahlungsenergie in assimilierenden Organismen durch den FÖRSTERSchen Mechanismus geschieht.

Ein weiteres, hochinteressantes photochemisches Problem ist die Aufklärung des Mechanismus, durch den eine Rezeptorzelle des Auges nach der Absorption eines einzelnen Lichtquants ein elektrisches Signal von $5 \cdots 10$ mV produzieren kann. Diese Leistung wird nur von den wirksamsten Sekundärelektronenvervielfachern erreicht. Wir wissen, daß der primäre photochemische Schritt beim Sehvorgang die Absorption eines Lichtquants durch das Augenpigment Rhodopin ist. Dieses wurde als die 11-cis-Form des Vitamin-A-Aldehyds identifiziert; dieses Pigment

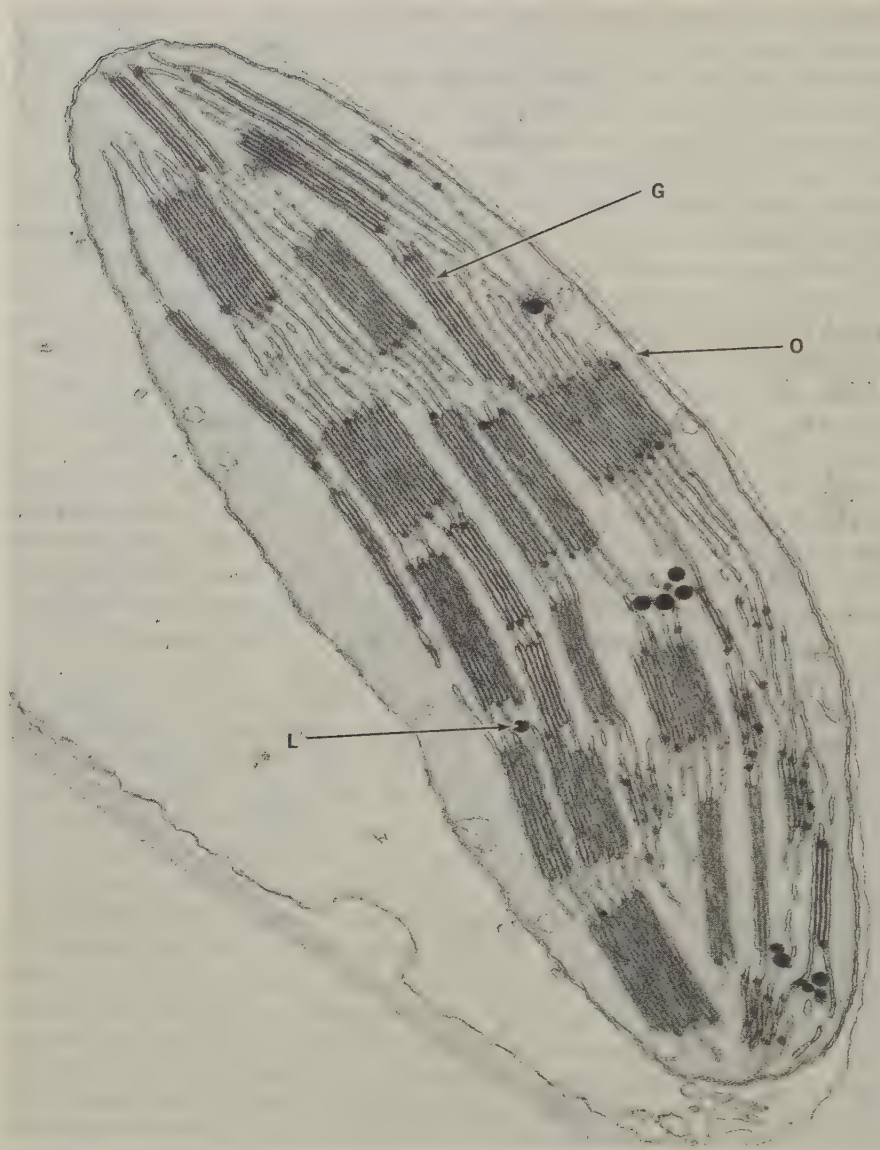


Abb. 18.6 Elektronenmikroskopische Aufnahme (33150fach) eines der Chloroplasten aus Lattich (Dünnschnitt, gefärbt durch Osmiumtetroxid). *G* kennzeichnet einen Stapel von Granamembranen im Querschnitt. Diese Membranen enthalten Chlorophyll, andere Pigmente und verschiedene Proteine, die als Elektronenträger dienen. *O* markiert die äußere Chloroplastmembran, die teilweise dazu dient, die im Chloroplast enthaltenen Enzyme für die Fixierung des CO_2 festzuhalten. Nichtfunktionelle Lipidtröpfchen wurden mit *L* gekennzeichnet. (R.A. Dilley, C.J. Arntzen und R. Fellows.)

ist, ähnlich wie das Chlorophyll in der lebenden Zelle, an eine Membran gebunden. Die wichtigste photochemische Leistung dieses Pigments ist seine Umwandlung von der cis- in die all-trans-Konfiguration. Wir wissen jedoch noch nicht, in welcher Weise der Aldehyd an die Membran gebunden ist und wie die Änderungen in der Membran, die von der cis-trans-Umlagerung hervorgerufen werden, letztlich zu einem elektrischen Signal der Rezeptorzelle führen.

19. Kapitel

Strahlenchemie

1. Einführung

Unter *Strahlenchemie* verstehen wir die Wissenschaft, die sich mit den chemischen Wirkungen ionisierender Strahlung befaßt. Die Ionisationsenergien der Valenzelektronen von Atomen und Molekeln liegen zwischen etwa 8 eV (aromatische Kohlenwasserstoffe) und 24,6 eV (Helium). Bei der Wechselwirkung energiereicher Strahlung (elektromagnetische Strahlung, Korpuskularstrahlung) mit Materie entstehen Ionen und angeregte Molekeln. Um einen größeren Anteil an Ionen zu erzielen, muß die Photonen- oder Teilchenenergie mindestens in der Größenordnung von 100 eV liegen. Dies entspricht einer Energie von 9650 kJ/mol oder einer Wellenlänge von 12,4 nm (weiche Röntgenstrahlung). Die Energie der bei strahlenchemischen Untersuchungen verwendeten Strahlung liegt meist um mehrere Zehnerpotenzen über diesem Grenzwert.

Die Abgrenzung zur Photochemie ergibt sich aus der Tatsache, daß weichere Photonenstrahlung (*UV*-Licht) nur elektronisch angeregte Spezies zu erzeugen vermag; auf ein absorbiertes Photon kommt in der Regel eine angeregte Molekel. Im Gegensatz hierzu erzeugt jedes energiereiche Photon oder Teilchen entlang seiner Bahn im System eine große Zahl an Ionen und angeregte Molekeln. Die Primärprozesse bei photochemischen Reaktionen finden daher gleichmäßig ver-

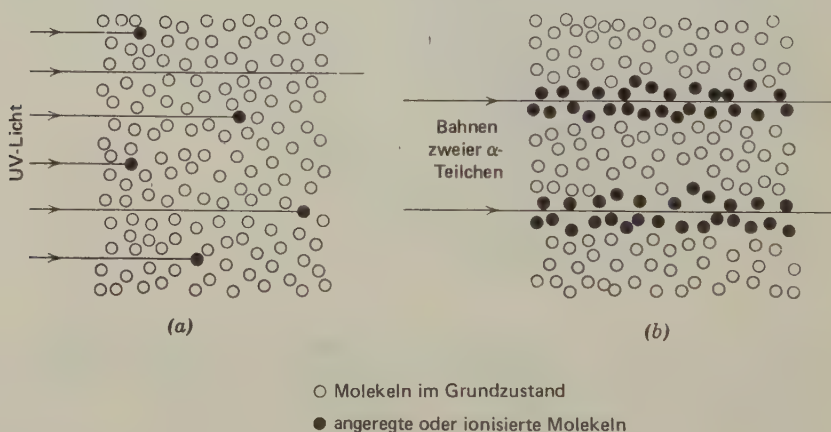


Abb. 19.1 Verteilung der Primärprozesse bei der Absorption von *UV*-Photonen (a) und α -Teilchen (b). (Spinks und Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley, New York 1964.)

teilt im gesamten durchstrahlten Raum statt; bei strahlenchemischen Vorgängen sind sie jedoch im wesentlichen auf die Bahn des Primärteilchens und die Bahnen besonders energiereicher Sekundärelektronen beschränkt (Abb. 19.1).

Wohl die erste, eingehender untersuchte strahlenchemische Reaktion war die Zersetzung des Wassers durch natürliche α -Strahler. Zu Beginn dieses Jahrhunderts fanden GIESEL (an Radiumsalzlösungen) sowie MARIE CURIE und DEBIERNE (an einem hydratisierten Radiumsalz) die Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Einfluß von α -Strahlung. Einige Jahre später zeigte BRAGG, daß die durch Radonstrahlung in Wasserdampf zersetzte Zahl von Wassermolekeln nahezu mit der Zahl an Ionen übereinstimmt, die durch die gleiche Strahlungsdosis in Luft erzeugt werden. Sehr eingehende Untersuchungen über die Wirkung von α -Strahlung in gasförmigen Systemen wurden von LIND durchgeführt. Dieser war es auch, der an der Bildung von Ozon aus Sauerstoff und an anderen Beispielen den quantitativen Zusammenhang zwischen der Zahl der erzeugten Ionenpaare und der chemischen Wirkung feststellte. Die ersten eingehenderen Untersuchungen über die Strahlenchemie wäßriger Lösungen stammen aus den 30er Jahren; wichtig war hierbei die Entdeckung der *indirekten Strahlenwirkung* durch hochreaktive Radiolyseprodukte des Wassers.

Einen starken Auftrieb erhielt die Strahlenchemie durch die Entwicklung der Kerntechnik nach 1945. Die enorme Intensität der nun zur Verfügung stehenden Strahlenquellen (Kernreaktoren, radioaktive Spaltprodukte, ^{60}Co und Teilchenbeschleuniger) ermöglichten strahlenchemische Synthesen im präparativen Maßstab. In jüngerer Zeit haben einige strahlenchemische Prozesse Eingang in die chemische Technik gefunden, so die Vernetzung von Polyethylen (für Draht- und Kabelisolierungen) und Polyethylenschaum, die Härtung von Überzügen aus ungesättigten Polyesterharzen und die Oberflächenmodifizierung von Fasern und Geweben. Von großer Bedeutung sind schließlich die Untersuchungen zur Aufklärung biologischer Strahlenwirkungen (Strahlenwirkung auf lebende Organismen und Zellen, Schutzstoffe beim Strahlensyndrom usw.).

2. Arten der Wechselwirkung zwischen ionisierender Strahlung und Materie

Die bei der Absorption von Photonen- oder Teilchenenergie zeitlich aufeinanderfolgenden Vorgänge kann man schematisch einteilen in physikalische, physikalisch-chemische und chemische Prozesse. Die Art der physikalischen Primärprozesse hängt von der Photonenenergie beziehungsweise von Ladung, Masse und Energie der Teilchen ab. Die Art der Materie, durch die die Strahlung absorbiert wird, spielt eine untergeordnete Rolle.

Energiereiche Photonen (z. B. γ -Strahlung im MeV-Bereich) verlieren bei jeder Wechselwirkung einen relativ hohen Bruchteil ihrer Energie. Zunächst überwiegt der COMPTON-Effekt, bei dem das Photon mit der Ausgangsenergie $h\nu_0$ ein Elek-

tron aus der Materie herausschlägt, das die kinetische Energie E_e besitzt. Das gestreute Photon besitzt die verringerte Energie $h\nu$. Für die Energiebilanz gilt:

$$E_e = \frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu_0 - h\nu$$

Für die Energie des gestreuten Photons gilt die folgende Beziehung:

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + (h\nu_0/m_0 c^2)(1 - \cos \theta)}$$

Hierin ist $m_0 c^2$ die der Ruhemasse des Elektrons entsprechende Energie. Je größer also die Ablenkung θ ist, um so stärker ist der Energieverlust des Photons. Photonen geringerer Energie ($h\nu < 10^5$ eV) werden hauptsächlich durch den photoelektrischen Effekt absorbiert. Für die Energiebilanz gilt:

$$E_e = h\nu - E_a$$

Hierin bedeutet E_a die Ablösearbeit des Elektrons; sie beträgt nur einige eV und macht sich erst bei relativ geringen Photonenenergien bemerkbar.

Die Wechselwirkung schneller *Elektronen* mit Materie geschieht durch Stöße (elastisch, inelastisch, Stoßionisation) und durch die Abbremsung im Feld der Atomhülle unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung (Bremsstrahlung). Der letztere Effekt überwiegt bei hoher Elektronenenergie (> 1 MeV).

Die Übertragung der Energie schneller Elektronen auf »ruhende Materie« geschieht weitaus überwiegend durch die Coulombsche Wechselwirkung zwischen den schnellen und den »ruhenden« Elektronen des Systems, also durch Ionisation und Anregung. Für den spezifischen Energieverlust (abgegebene Energie je Wegstrecke dx) eines geladenen schnellen Teilchens durch Ionisation und Anregung gilt nach BETHE:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4}{m_0} \frac{z^2}{v^2} CB$$

v $\hat{=}$ Geschwindigkeit des schnellen Teilchens

z $\hat{=}$ Zahl der Elementarladungen e des schnellen Teilchens

m_0 $\hat{=}$ Ruhemasse des Elektrons

C $\hat{=}$ Zahl der Atome je Volumeneinheit des absorbierenden Materials

$B = Z \ln \frac{2m_0 v^2}{\bar{I}}$ (Z $\hat{=}$ Kernladungszahl)

Die Größe B nennt man den *Stoppfaktor* des absorbierenden Materials. \bar{I} ist der Mittelwert der Ionisierungsenergien der Elektronen des absorbierenden Materials. Für diese gilt nach BLOCH: $\bar{I} = KZ$. Die spezifische Konstante K hat je nach der Art des Elements einen Wert zwischen 8 eV und 16 eV (C: 12,7 eV; H: 15,6 eV; schwere Elemente: 8,8 eV). Für $Z < 30$ setzt man $K \approx 11,5$ eV.

Das Bremsvermögen einer molekularen Substanz ist gleich der Summe des Bremsvermögens der atomaren Komponenten (Regel von BRAGG); für die abbremsende Wirkung eines Mediums spielt also der Bindungszustand der Atome im System praktisch keine Rolle.

Die obige Formel gilt streng für schwere Teilchen, deren Geschwindigkeit wesentlich kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit. Bei schnellen Elektronen mit Energien in der Größenordnung von 10^5 eV und darüber ist die relativistische Massenzunahme zu berücksichtigen. Die abgewandelte Bethesche Formel hierfür lautet ($\beta = v/c$):

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4}{mv^2} N_e \left[\ln \frac{mv^2 E}{2I^2(1-\beta^2)} - (2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1-\beta^2})^2 \right]$$

Für das Verhältnis der durch Abbremmung der Elektronen (Erzeugung von Bremsstrahlung) und der durch inelastische Zusammenstöße dissipierten Energie gilt schließlich die folgende Näherungsbeziehung:

$$\frac{(dE/dx)_{\text{brems}}}{(dE/dx)_{\text{koll}}} \approx \frac{EZ}{1600 m_0 c^2}$$

$E \hat{=}$ Elektronenenergie in MeV.

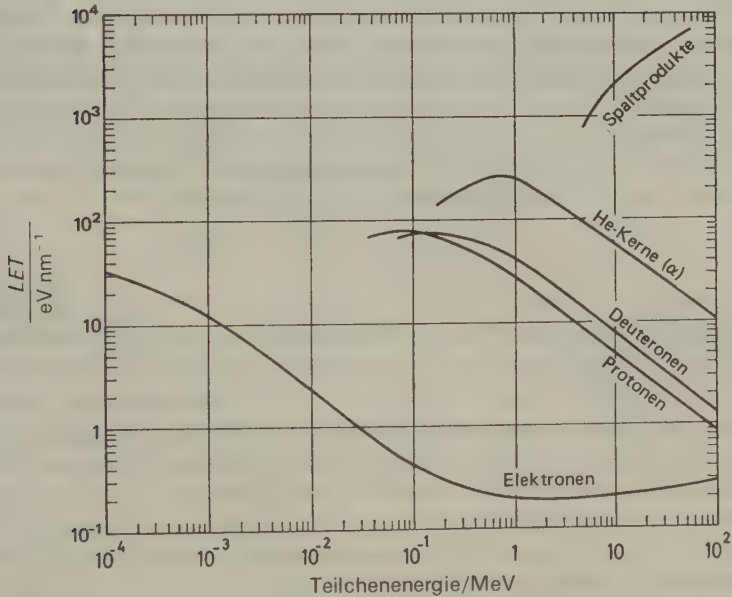


Abb. 19.2 Mittlerer spezifischer Energieverlust (LET) für schnelle Teilchen in Abhängigkeit von der Teilchenenergie; absorbierendes Medium: H_2O (Henglein, Schnabel und Wendenburg, *Einführung in die Strahlenchemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1969).

Der spezifische Energieverlust eines Teilchens ist, in einem weitem Bereich von Teilchenenergien, proportional $1/v^2$. Da sich die Geschwindigkeit jedoch längs einer Teilchenbahn mit jedem Wechselwirkungsakt ändert, ist es sinnvoller, von einer mittleren Energieübertragung (linearer Energietransfer, *LET*) zu sprechen. Diese ist der Quotient aus der Anfangsenergie des schnellen Teilchens und der Länge seiner Bahn im absorbierenden Material. Beispiele hierfür zeigt Abb. 19.2.

3. Physikalisch-chemische und chemische Folgeprozesse

Die im vorhergehenden Abschnitt geschilderten physikalischen Effekte bei der Wechselwirkung zwischen ionisierender Strahlung und Materie, insbesondere die Bildung von Ionen und angeregten Molekeln, verlaufen sehr rasch ($10^{-18} \dots 10^{-16}$ s). Die Rekombination von primärem Ion und Elektron (unter Bildung einer hochangeregten Molekel, die in aller Regel homolytisch in Radikale zerfällt) sowie der Zerfall der unmittelbar durch den Strahlungseinfluß angeregten Molekeln dauern wesentlich länger ($10^{-14} \dots 10^{-12}$ s). Zu den chemischen Folgeprozessen wollen wir Radikal-Radikal- und Radikal-Molekel-Reaktionen sowie die Bildung molekularer Produkte im »spur« (s.u.) zählen; diese brauchen, soweit sie schon analysiert wurden, etwa $10^{-7} \dots 10^{-4}$ s.

Im selben Maße, wie die Energie eines schnellen geladenen Teilchens, z. B. eines Elektrons, durch Wechselwirkung mit Materie abnimmt, werden diese Prozesse häufiger. Während zunächst die Ionisationen vorwiegen, nehmen mit abnehmender Energie die Anregungsvorgänge zu; schließlich wird das Elektron thermisch. Bis zu seiner Kombination mit einem positiven Ion oder seinem Einfang durch eine neutrale Molekel erleidet es elastische Zusammenstöße. In kondensierter Phase ist die Reichweite von Elektronen mit einer Energie unterhalb von etwa 100 eV sehr klein; gleichzeitig ist die Zahl der Wechselwirkungen so groß ge-

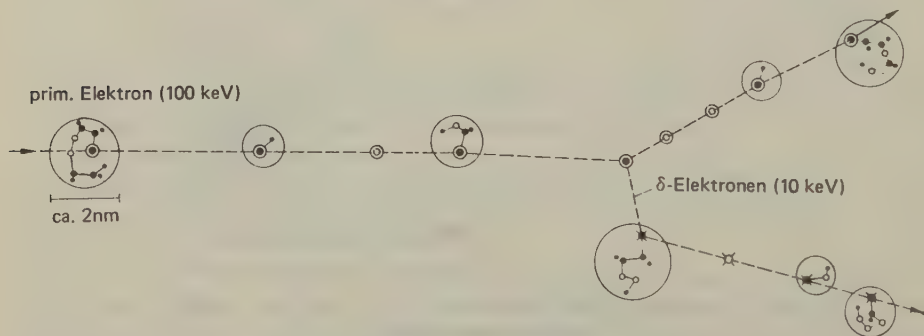


Abb. 19.3 Schematische Darstellung der Bahn eines energiereichen Elektrons in Materie der Dichte 1; die Abstände zwischen benachbarten *spurs* (symbolisiert durch große Kreise) in der Bahn des primären Elektrons wurden auf 1/20, in der Bahn des δ -Elektrons auf 1/6 verkleinert (nach Henglein et al., loc. cit.).

worden, daß auf engstem Raum eine Schar (*cluster*) angeregter Molekeln und Ionen gebildet wird; diese lokalen Bereiche mit hoher mittlerer Energie haben einen Durchmesser von etwa 2 nm und werden meistens mit dem englischen Ausdruck *spur* bezeichnet. (Dies hat in seiner Bedeutung nichts mit dem deutschen Wort Spur zu tun; den Weg eines schnellen Teilchens bezeichnet man als Bahn, engl. *track*.) Die Konzentration an spurs in einem bestrahlten System nimmt mit dem LET der verwendeten Strahlung zu; sie ist am höchsten bei schweren geladenen Teilchen und am niedrigsten bei elektromagnetischer Strahlung (γ - oder harte Röntgenstrahlung). Ein großer Prozentsatz der chemischen Vorgänge findet in den spurs oder in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft statt. In den spurs selbst überwiegen »molekulare« Vorgänge; Radikale, denen es gelingt, aus den spurs herauszudiffundieren, nennt man *freie Radikale* (vgl. S. 959f.). Abb. 19.3 zeigt schematisch die Bahn eines energiereichen Elektrons mit den spurs.

4. Strahlenchemische Ausbeute und Dosimetrie

Bei der Angabe der strahlenchemischen Ausbeute könnte man die Zahl der chemisch umgesetzten Molekeln ähnlich wie bei der photochemischen Ausbeute auf die Zahl der absorbierten Strahlungsquanten (oder abgebremsten schnellen Teilchen) beziehen. Dies stößt jedoch auf grundsätzliche Schwierigkeiten, da insbesondere bei Verwendung von Strahlung mit niedriger Ionisationsdichte (γ -Strahlung) ein Teil der Strahlung gar nicht vollständig vom System absorbiert wird, sondern dieses geschwächt verläßt. Außerdem käme man bei einem solchen Maß zu sehr hohen Zahlen. Das heute allgemein akzeptierte Maß für die strahlenchemische Ausbeute ist der *G-Wert* (nach einem Vorschlag von M. BURTON):

$$G = \frac{\text{Zahl der gebildeten Molekeln A}}{\text{verbrauchten absorbierte Strahlungsenergie in eV}} \cdot 100$$

Eine absorbierte Strahlungsenergie von 100 eV erzeugt im Mittel etwa 3 Ionenpaare und die gleiche bis doppelte Anzahl von angeregten Molekeln. Der *G-Wert* einer Reaktion liegt daher meist unter 10; ist er wesentlich größer, handelt es sich um eine Kettenreaktion.

Die Bestimmung der Zahl der chemisch umgesetzten Molekeln bereitet mit den üblichen Analysenmethoden meist keine größeren Schwierigkeiten; problematischer ist die Bestimmung der absorbierten Strahlungsenergie. Hierzu stehen Methoden der *physikalischen Dosimetrie* zur Verfügung, die nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten mit sich bringen. Aus diesem Grunde eicht man eine möglichst eindeutige strahlenchemische Reaktion mit einem physikalischen Dosimeter. Das bekannteste *chemische Dosimeter* ist das FRICKE-Dosimeter, das auf der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in einer belüfteten wäßrigen Lösung durch die Radiolyseprodukte des Wassers beruht. Der *G-Wert* des Fricke-

dosimeters hängt von der Art der verwendeten Strahlung ab; für energiereiche Elektronen und γ -Strahlen ist $G = 15,5$.

5. Wasser und wäßrige Lösungen

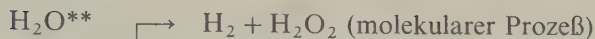
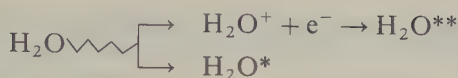
Der Mechanismus der Radiolyse reinen flüssigen Wassers war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, insbesondere auch im Zusammenhang mit der Deutung strahlenbiologischer Vorgänge. Bei der Bestrahlung reinen Wassers in einem offenen System lassen sich als Endprodukte der Radiolyse Wasserstoff, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff nachweisen. Die strahlenchemische Ausbeute und die relativen Mengen hängen stark von der Art der Strahlung ab; außerdem erwiesen sich die Reaktionen als sehr empfindlich gegenüber geringen Mengen an Ionen oder bestimmten organischen Stoffen. Endlich zeigte sich bei Zugabe von Radikalfängern, daß die Bildung von H_2 und H_2O_2 nur teilweise unterdrückt werden kann. Radikalfänger können die in den *spurs* stattfindenden Radikalkombinationen nur wenig, nichtradikalisch verlaufende Vorgänge gar nicht beeinflussen. Von Radiolyseprodukten, die sich trotz der Gegenwart von Radikalfängern bilden, sagt man, sie bildeten sich nach einem »molekularen« Mechanismus. Tab. 19.1 zeigt diese Zusammenhänge am Beispiel der Radiolyse des Wassers durch Strahlung verschiedener *Ionisationsdichte* (mittlere spezifische Ionisation, Ionenpaare je μm).

Strahlung Art	Quelle	Mittlere Energie	Ioni- sations- dichte (Ionen- paare je μm)	G-Wert für die Zersetzung des Wassers			$G_{Fe^{3+}}$ (0,8 n H_2SO_4)
				$G(-H_2O)$	$G_R(-H_2O)$ in %	$G_M(-H_2O)$ in %	
γ	^{60}Co	1,2 MeV	10	3,88	77	23	15,45
β	3H	5,65 keV	200	3,37	70	30	12,9
α	^{210}Po	5,3 MeV	4000	3,57	12	88	6,1
α u. 7Li	$^{10}B(n, \alpha)^7Li$	1,47 (α) 0,85 (Li) MeV	10000	3,20	8	92	4,2

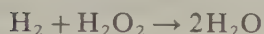
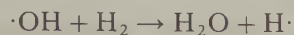
Tab. 19.1 Einfluß der Ionisationsdichte der Strahlung auf die Radiolyse des Wassers (nach einer Aufstellung von A. HENGLEIN). ($G_R \triangleq$ G-Wert für die radikalischen, $G_M \triangleq$ G-Wert für die »molekularen« Prozesse bei der Radiolyse des Wassers.)

Reinstes Wasser entwickelt in einem abgeschlossenen System praktisch keine Radiolyseprodukte. Dies ist von großer Bedeutung für den Betrieb wassermodierter Reaktoren.

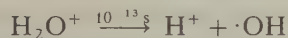
Die experimentellen Befunde lassen sich durch das folgende, vereinfachte Schema für die Radiolyse des Wassers deuten:



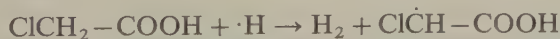
Die Radiolyse des Wassers kann als Disproportionierung aufgefaßt werden. In einem abgeschlossenen System werden die Endprodukte H_2 und H_2O_2 durch die oxidierende ($\cdot\text{OH}$) und reduzierende Spezies ($\cdot\text{H}$) in der folgenden Kettenreaktion verbraucht:



Bei dem obigen, vereinfachten Radiolyseschema wurden einige wichtige Reaktionsmöglichkeiten der primären geladenen Spezies vernachlässigt. Nach dem Abbremsen auf thermische Energie wird das Elektron hydratisiert*, das H_2O^+ zerfällt sehr rasch (s. u.). Außer der schon formulierten Rekombinationsreaktion, die wegen des Freiwerdens der Ionisationsenergie in einem Dreierstoß erfolgen muß und zu einer hochangeregten Wassermolekel führt, sind noch zahlreiche andere Reaktionen möglich, von denen nur die folgenden angeführt seien:

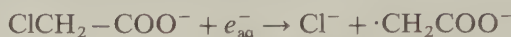


Beträchtliche Bedeutung besitzt das Gleichgewicht zwischen dem solvatisierten Elektron und dem Wasserstoffatom. (Solvatisierte Elektronen treten übrigens nicht nur bei strahlenchemischen Prozessen auf; ein Beispiel aus der anorganischen Chemie sind Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem, wasserfreiem NH_3 .) Dieses Gleichgewicht ist offensichtlich pH-abhängig; in saurer Lösung reagieren praktisch ausschließlich H-Atome, in stark alkalischer Lösung solvatisierte Elektronen. Ein instruktives Beispiel ist die Radiolyse der Chloressigsäure. In saurer, wäßriger Lösung findet die folgende Reaktion statt:



* Der Nachweis des solvatisierten Elektrons in bestrahltem, alkalischem Eis und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zahlreicher Reaktionen dieser Spezies gehört zu den schönsten Erfolgen der Strahlenchemie.

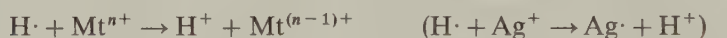
In alkalischer Lösung führen solvatisierte Elektronen zur Abspaltung von Cl^- :



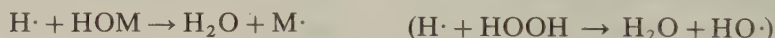
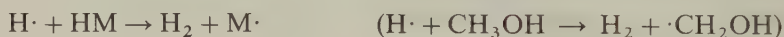
Bestrahltes Wasser kann sowohl oxidierend als auch reduzierend wirken. Das Oxidationspotential wird ganz beträchtlich gesteigert, wenn man die bestrahlte Lösung mit Sauerstoff sättigt. Der Sauerstoff reagiert wegen seiner biradikalischen Natur sehr rasch mit den Wasserstoffatomen und bildet dabei das HO_2 -Radikal. Hierbei wird also eine reduzierende Spezies mit dem Reduktionsäquivalent 1 in eine oxidierende mit dem Oxidationsäquivalent 3 verwandelt. Sauerstoffgesättigtes Wasser nimmt bei γ -Bestrahlung ein Oxidationspotential von etwa +0,9 V an; Strahlung höherer Ionisationsdichte verursacht ein etwas höheres Oxidationspotential.

Reaktionsmöglichkeiten der mit Strahlung niederer Ionisationsdichte überwiegend entstehenden H-Atome und OH-Radikale lassen sich folgendermaßen zusammenfassen (Beispiele in Klammern):

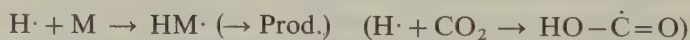
Ladungsübertragung (Redoxreaktionen):



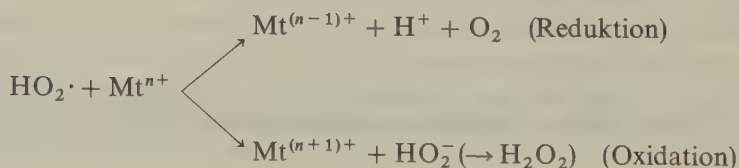
Abstraktion (Übertragung):



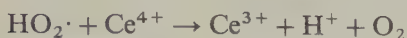
Anlagerung:



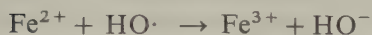
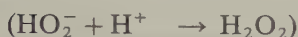
Das in Gegenwart von Sauerstoff entstehende Hydroperoxidradikal hat zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsmöglichkeiten:



Je nach dem Oxidationspotential des gelösten Stoffes kann dieses Radikal also oxidierend oder reduzierend wirken. Ein Beispiel für den letzteren Fall ist die folgende Reaktion:



Metallionen in einer niederen Oxidationsstufe werden nach folgendem Mechanismus oxidiert (Reaktion im FRICKE-Dosimeter):



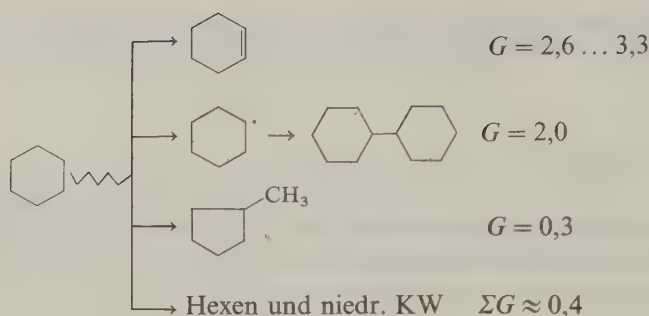
6. Organische Stoffe

Bei der Bestrahlung organischer Systeme finden überwiegend radikalische und molekulare, in untergeordnetem Maße auch ionische Prozesse statt. Letztere können in stark polaren Medien (geringere Reichweite der Coulombschen Kräfte) oder bei tiefen Temperaturen (Unterdrückung radikalischer Prozesse) große Bedeutung erlangen. Strahlung niederer Ionisationsdichte (γ -Strahlung) begünstigt radikalische Vorgänge.

Die von einer Molekel aufgenommene Energie führt häufig zur Dissoziation, gelegentlich auch zur Umlagerung der Molekel. So lagern sich cis-Ethenderivate unter dem Einfluß von γ -Strahlung in trans-Derivate um. In erster Näherung ist die Spaltungswahrscheinlichkeit für eine bestimmte Bindung in einer Molekel um so höher, je geringer ihre Bindungsenergie relativ zu den anderen Bindungen ist. Hierbei spielt naturgemäß die Geschwindigkeit der intramolekularen Energieverteilung eine große Rolle. Ähnliches gilt bei Gemischen für die zwischenmolekulare Energieübertragung; so zeigen Stoffe mit konjugiertem π -Elektronensystem (konj. Olefine, Aromaten) eine deutliche Schutzwirkung für Stoffe, in denen sie gelöst sind.

Die initialen strahlenchemischen Vorgänge sind meist einfach; hingegen können die Folgeprozesse wegen der zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten von Radikalen recht kompliziert sein.

Bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen konkurrieren die molekulare Abspaltung von Wasserstoff, die Abspaltung von Wasserstoffatomen, die molekulare Umlagerung und der Kettenbruch; dies sei am Beispiel des Cyclohexans gezeigt:



Die radikalischen Folgereaktionen lassen sich durch Zugabe von Radikalfängern in eine bestimmte Richtung lenken, was auch Bedeutung bei der präparativen Strahlenchemie hat. Beispiele für solche Radikalfänger (mit recht unterschiedlicher Wirksamkeit) sind: O_2 (Oxidation), SO_2 (Sulfinierung), $SO_2 + O_2$ (Sulfoxidation), CO (Carbonylierung), CO_2 (Carboxylierung), Monomere (Polymerisation). Aromatische Verbindungen sind gegenüber ionisierender Strahlung wesentlich beständiger als aliphatische. Dies beruht auf der raschen Verteilung der aufgenommenen Strahlungsenergie durch das π -Elektronensystem. So ist flüssiges Benzol gegenüber schnellen Elektronen rund 10mal beständiger als Cyclohexan. Aromatische Verbindungen reagieren jedoch leicht mit Radikalen, weswegen sie vor allem in Mischungen zahlreiche strahlenchemische Reaktionen eingehen. Ein Beispiel hierfür ist die Oxidation von Benzol zu Phenol in wäßriger Lösung in Gegenwart von Sauerstoff.

Die geringe Strahlungsempfindlichkeit aromatischer Verbindungen hat zur Entwicklung von strahlungsbeständigen Werkstoffen und Schmiermitteln geführt. Diese haben Bedeutung in der Weltraumfahrt und in der Reaktortechnik erlangt. Für strahlungs- und hochtemperaturbeständige Filme und Überzüge werden z. B. aromatische Polyimide, als strahlungsbeständige Schmiermittel Mischungen aus Polyphenylethern eingesetzt.

Wegen der hohen Lebensdauer ihrer angeregten Zustände haben aromatische Stoffe auch Verwendung als organische Szintillatoren gefunden. Die schwache Lichtemission nach Bestrahlung vieler organischer Flüssigkeiten läßt sich durch die Zumischung geringer Mengen fluoreszierender Stoffe wesentlich steigern. Dieses Phänomen wird durch die Energieübertragung vom angeregten Lösemittel auf den gelösten Stoff erklärt; letzterer geht anschließend unter Emission von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand über. Als Lösemittel werden z. B. Benzol, Toluol oder Xylol verwendet, als fluoreszierende Stoffe Naphthalin, Anthracen, Oligophenyle und ihre Derivate. Besonders wirksam ist eine Lösung von p-Terphenyl in Xylol.

Sehr kompliziert und weithin noch ungeklärt ist die Wirkung ionisierender Strahlung auf Organismen. Erstaunlich ist deren große Empfindlichkeit gegenüber Ganzkörperbestrahlung* (Tab. 19.2).

* Die Strahlenbelastung bei diagnostischen Röntgenaufnahmen (Oberflächendosis je Aufnahme) beträgt bei

Organismus	DL ₅₀ /J kg ⁻¹
Schwein	2,75
Mensch	5,0
Frosch	7,0
Schildkröte	15
Escherichia coli	60
Amöbe	1000
B. mesentericus	1500
Infusorien	3000

Tab. 19.2 Empfindlichkeit verschiedener Organismen gegenüber Ganzkörperbestrahlung, ausgedrückt durch die Dosis, welche für 50% der Organismen tödlich ist (1 J kg⁻¹ \cong 100 rd).

Wenn ein 90 kg schwerer Mensch die tödliche Strahlungsdosis von 10 J kg⁻¹ absorbiert hat, entspricht dies einer absorbierten Strahlungsenergie von $5,5 \cdot 10^{21}$ eV oder, bei einem angenommenen *G*-Wert für die strahlenbiologischen Reaktionen von 6, einer Menge von $3,3 \cdot 10^{20}$ chemisch veränderten Molekeln ($\frac{1}{2}$ mmol). Die deletäre Wirkung einer so geringen Strahlungsdosis läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß die strahlenchemische Wirkung an besonders empfindlichen Stellen des Organismus (Steuermechanismen, z. B. Enzymsystem) wirksam wird. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß verschiedene Körperzellen recht unterschiedliche Strahlungsempfindlichkeit zeigen. Zu den empfindlichsten Zellen gehören Lymphozyten, Spermatogonien und Follikelzellen ($3 \cdots 4$ J kg⁻¹ bis zum Absterben der meisten Zellen); wenig empfindlich sind Nervenzellen, Muskelzellen und Bindegewebszellen ($30 \cdots 60$ J kg⁻¹ bis zum Absterben der meisten Zellen).

Wir müssen es uns hier versagen, auf die beiden wichtigsten Theorien zur biologischen Strahlenwirkung, die Treffertheorie und die Theorie der indirekten Strahlenwirkung, näher einzugehen. Es sei nur erwähnt, daß wegen des hohen Anteils an Wasser in den meisten Organismen die Radiolyse des Wassers selbst, die Wirkung der Radiolyseprodukte des Wassers und angeregter Wassermolekeln und die Weiterleitung von Strahlungsenergie durch das Wasser sicher eine große Rolle spielen.

den üblichen Röhrensparnungen (50 \cdots 95 kV) höchstens einige 10⁻² J kg⁻¹. Die höchsten Werte werden erreicht bei Unterleibsdurchleuchtungen ($3 \cdots 6 \cdot 10^{-2}$ J kg⁻¹) und Kontaktaufnahmen der Stirnhöhle bis zu 0,75 J kg⁻¹).

7. Kettenreaktionen

Ionisierende Strahlung produziert in einem chemischen System eine Vielfalt aktiver Spezies und eignet sich daher ausgezeichnet zur Auslösung und zur Untersuchung von Kettenreaktionen. Da der physikalisch-chemische Vorgang, durch den geladene, radikalische oder angeregte Spezies entstehen, praktisch temperaturunabhängig ist, können Kettenreaktionen auch noch bei sehr tiefen Temperaturen, also unter Bedingungen ausgelöst werden, bei denen die üblichen chemischen Initiatoren nicht mehr wirksam sind. Ein weiterer großer Vorzug, vor allem bei grundlegenden Untersuchungen, ist die Möglichkeit, ohne Eingriff in das System während des Ablaufs einer Kettenreaktion die Initiierung zu unterbrechen oder die Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Spezies zu steigern; dies hat besondere Bedeutung für kinetische Untersuchungen im nichtstationären Zustand*. Da sich die Kettenträger bei strahlenchemisch oder konventionell ausgelösten Kettenreaktionen in nichts unterscheiden, sind auch Kinetik und Mechanismus der beiden Prozesse (nahezu) gleich.

Ionisierende Strahlung ist zwar kein sehr spezifischer, aber ein Initiator mit großer Wirkungsbreite. Dies haben in den letzten Jahren vor allem die Ergebnisse der Tieftemperaturpolymerisation des Isobutens, Acrylnitrils und anderer Monomere, der Polymerisation von Styrol und α -Methylstyrol in hochreinem Zustand sowie die Polymerisation des Trioxans, Diketens, β -Propiolactons und 3,3-Bis-(chlormethyl)oxetans im festen Zustand gezeigt. Eine eingehende Diskussion die-

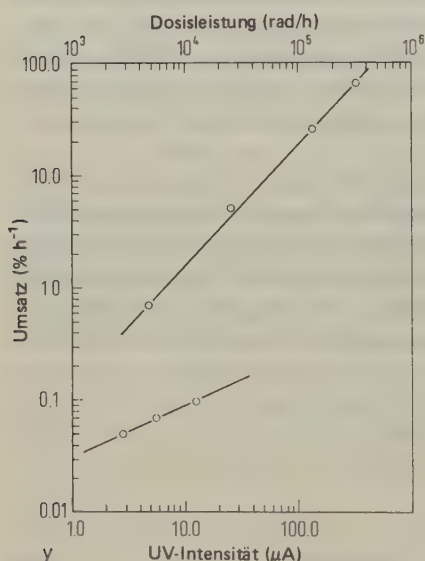


Abb. 19.4 Ionische (oben) und radikalische (unten) Polymerisation des Styrols in ein und demselben Dilatometer mit hochgereinigtem Monomeren. Obere Kurve: γ -induzierte Polymerisation, Steigung 1,1; untere Kurve: UV-induzierte Polymerisation (relative UV-Intensität mit einer Solarzelle bestimmt), Steigung 0,45. [R. C. Potter, C. L. Johnson, D. J. Metz, R. H. Bretton, *J. Polymer Sci.*, A-1 4 (1966) 419.]

* Siehe z. B. G. J. M. LEY et al., *J. Polymer Sci.* 27 (1969) 119–137.

ser Untersuchungen stammt von POTTER et al.* Ein besonderes interessantes Phänomen ist der Übergang von der radikalischen zur ionischen Polymerisation mit zunehmendem Reinheitsgrad des Monomeren. Abb. 19.4 zeigt die $\log(v/I)$ -Abhängigkeit von hochgereinigtem Styrol in einem völlig trockenen Dilatometer, einmal mit γ -Strahlung (obere Gerade), das andere Mal mit UV -Licht als Initiator. Die durch die ionisierende Strahlung ausgelöste ionische Polymerisation geht nicht durch eine binäre Abbruchreaktion zu Ende; ihre Geschwindigkeit (v) ist daher direkt proportional der Initiierungsgeschwindigkeit I . Die durch die UV -Strahlung im selben System ausgelöste radikalische Polymerisation ist nicht nur wesentlich langsamer (höhere Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion), sie besitzt auch eine binäre Abbruchreaktion [Kombination oder Disproportionierung der Makroradikale; theoretisch geforderte Steigung der $\log(v/I)$ -Kurve: 0,5].

* R. C. POTTER et al., *Angew. Chem.* 80 (1968) 921–932.

20. Kapitel

Magnetismus und magnetische Resonanzspektroskopie

1. Magnetismus und Elektrizität in Materie

Zur Bestimmung magnetischer und elektrischer Eigenschaften von Kernen und Elektronen mißt man die Wechselwirkung ihrer magnetischen oder elektrischen Momente mit äußeren Feldern. Hierfür gibt es zwei Methoden, die sich grundsätzlich unterscheiden: (1) Man kann die freien Teilchen in Form eines Strahls im äußeren Feld untersuchen (z. B. im STERN-GERLACH-Experiment). (2) Man kann die Teilchen im Stoffverband unter den dort herrschenden Feldbedingungen untersuchen. Dabei ergibt sich eine weitgehende formale Analogie zwischen den Gesetzen des magnetostatischen und des elektrostatischen Feldes (siehe Tab. 20.1).

Das Feld irgendeines Atoms oder Kernels innerhalb einer makroskopischen Probe wird als *lokales Feld* bezeichnet, dessen Berechnung eine grundlegend wichtige Aufgabe in der Theorie der Dielektrizität und des Magnetismus ist. Das lokale Magnetfeld H_{lok} ergibt sich als Summe aus dem magnetischen Feld H_0 der äußeren Quellen (beispielsweise den Polen des Elektromagneten eines Kernresonanzspektrometers) und den Feldern der elementaren magnetischen Dipole – dies können atomare, aber auch Kerndipole sein – in der durch H_0 magnetisierten Probe.

Je nach der Natur der direkten Umgebung der Kerne (näheres dazu in 10-13) kann H_{lok} von Kernort zu Kernort derselben makroskopischen Probe variieren. Wenngleich diese *Unterschiede* in der Feldstärke im Vergleich zur Feldstärke selbst nur sehr gering sind, so bilden sie dennoch die entscheidende Voraussetzung für die vielfältigen Möglichkeiten der Strukturanalyse mithilfe der Kernresonanzspektroskopie.

Von H_{lok} zu unterscheiden ist das (makroskopische), über das Probenvolumen gemittelte Feld H . Zu dessen Bestimmung ist die Einführung einer weiteren makroskopischen Größe, nämlich der *Magnetisierung* M , nützlich. M ist definiert als magnetisches Dipolmoment je Volumeneinheit und ergibt sich aus der Vektorsumme der elementaren magnetischen Dipolmomente in diesem Volumenbereich. Gruppiert man die verschiedenen Materialien nach ihrem magnetischen Verhalten, dann kommt man zu der folgenden Einteilung:

(1) Die Magnetisierung ist dem Magnetfeld proportional:

$$M = \chi H$$

mit der dimensionslosen, skalaren und feldunabhängigen *magnetischen Suszepti-*

	SI	Einheit
magn. Feldstärke	H	1 A m^{-1}
magn. Flußdichte (magn. Induktion)	$B = \mu\mu_0 H$	$1\text{ kg s}^{-2}\text{ A}^{-1}$ $\equiv 1\text{ N A}^{-1}\text{ m}^{-1} := 1\text{ T}$ (Tesla) $\equiv 1\text{ Vs m}^{-2}$
Magnetisierung	$M = \chi H$	1 A m^{-1}
Verknüpfungen	$B = \mu_0(H + M)$ $M = (\mu - 1)H$ $\mu = 1 + \chi$	
magn. Energiedichte	$u_m = \frac{\mu\mu_0 H^2}{2}$ $= \frac{1}{2}HB$	$1\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-2}$ $\equiv 1\text{ J m}^{-3}$
magnetisches Moment	μ	$\text{Am}^2 \equiv \text{JT}^{-1}$
Wechselwirkungsenergie eines magnetischen Dipols im Feld	$U_m = -\mu B_{\text{lok}}$	$1\text{ kg m}^2\text{ s}^{-2}$ $\equiv 1\text{ J}$
elektr. Feldstärke	$E = \frac{Qr}{4\pi\epsilon_0 r^3}$	$1\text{ kg m}^{-3}\text{ A}^{-1}$ $\equiv 1\text{ NC}^{-1} \equiv 1\text{ V m}^{-1}$
elektr. Verschiebung	$D = \epsilon\epsilon_0 E$	1 As m^{-2}
elektr. Polarisation	$P = \chi\epsilon_0 E$	
Verknüpfungen	$D = \epsilon_0 E + P$ $P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E$ $\epsilon = 1 + \chi$	
elektrische Energiedichte	$u_{el} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} E^2$ $= \frac{1}{2}ED$	$1\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-2}$ $\equiv 1\text{ J m}^{-3}$
elektrisches Dipolmoment	$p := Qr$	$1\text{ Asm} \equiv 1\text{ Cm}$
Wechselwirkungsenergie eines elektrischen Dipols im Feld	$U_{el} = -pE_{\text{lok}}$	$1\text{ kg m}^2\text{ s}^{-2}$ $\equiv 1\text{ J}$

Tab. 20.1 Magnetische und elektrische Feldgrößen.

bilität χ . μ_0 ist die *Permeabilität des Vakuums* oder die *magnetische Feldkonstante*; die Einheit von μ_0 ist $\text{kg m A}^{-2}\text{ s}^{-2} \equiv \text{N A}^{-2} \equiv \text{Vs A}^{-1}\text{ m}^{-1}$. Unter diese Gruppe fallen die diamagnetischen ($\chi < 0$) und paramagnetischen ($\chi > 0$) Substanzen, mit denen wir uns ausführlicher in den folgenden Abschnitten befassen werden.

(2) Die Magnetisierung ist nicht proportional der Feldstärke:

$$M = \chi(H)\mu_0 H + M_{H=0}$$

Hierzu gehören die ferro-, antiferro- und die ferrimagnetischen Substanzen. Das häufig komplizierte Verhalten dieser Stoffe ist an die kristalline Form gebunden. $\chi(H)$ ist im allgemeinen keine eindeutige Funktion von H . Oberhalb einer charakteristischen, als CURIE-Punkt bezeichneten Temperatur zeigen alle diese Stoffe normalen Paramagnetismus.

In Analogie zur dielektrischen Verschiebung D der Elektrostatik führen wir schließlich noch eine Feldgröße B ein, welche man die magnetische Flußdichte nennt:

$$B = \mu \mu_0 H$$

mit der für dia- und paramagnetische Substanzen dimensionslosen, skalaren und feldunabhängigen *Permeabilität* μ .

Die Analogie zwischen D und B besteht allerdings nicht hinsichtlich der Divergenzgleichungen; es ist $\text{div } B = 0$ ($\text{div } D = \varrho/\epsilon_0$, vgl. 10-23).

Dies bedeutet physikalisch, daß es keinen substantiellen Magnetismus gibt, mithin keine voneinander trennbaren Magnetpole. Dennoch ist die Vorstellung von Magnetpolen berechtigt, weil sich ein Magnet nach außen so verhält, als ob in den Polen magnetische Mengen vorhanden wären.

In Tab. 20.1 sind einige Feldgrößen und deren Verknüpfungen für dia- und paramagnetische Materialien sowie für normal polarisierbare Dielektrika angegeben.

Beim *SI*, das in diesem Kapitel durchgehend verwendet wird, ist neben den drei nichtelektromagnetischen Grundeinheiten m, kg und s noch eine vierte, spezifisch elektromagnetische Maßeinheit, nämlich das Ampere (A), als Einheit der Stromstärke eingeführt (s. Kap. 24).

Während im GAUSZschen Maßsystem die Konstante K des COULOMB-Gesetzes

$$F = \frac{1}{K} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{\epsilon r^2}$$

willkürlich gleich eins gesetzt wird, wodurch die elektrischen Einheiten festgelegt sind, wird K im *SI* eine experimentell zu bestimmende Konstante. Man setzt $K = 4\pi\epsilon_0$ und findet aus dem Experiment

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-2} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$$

Die der Influenzkonstanten ϵ_0 entsprechende magnetische Größe, die Induktionskonstante μ_0 , wird definiert als Proportionalitätskonstante in der Verknüpfungsgleichung

$$B = \mu_0 H \quad [20.1a]$$

für den Fall des Vakuums. Die Einheit der magnetischen Feldstärke H kann durch die im *SI* gültigen Beziehungen

$$I = 2\pi r H \quad [20.1b]$$

und

$$f = BI \quad [20.1c]$$

an die der Stromstärke angeschlossen werden.

Der Wert von μ_0 folgt direkt aus der Definition der Einheit Ampere (Kap. 24) durch Einsetzen der Größen $I = 1 \text{ A}$, $r = 1 \text{ m}$ und $f = 2 \cdot 10^{-7} \text{ kg s}^{-2}$ in die Gleichung

$$\mu_0 = \frac{f \cdot 2\pi r}{I^2},$$

die sich aus einer Kombination der Gleichungen [20.1] ergibt. Es wird damit

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ m kg s}^{-2} \text{ A}^{-2}$$

2. Phänomenologie des Dia- und Paramagnetismus

Ein bedeutender Unterschied zwischen Magnetismus und Elektrizität drückt sich dadurch aus, daß die magnetische Suszeptibilität χ sowohl negativ als auch positiv sein kann. Wenn χ negativ ist, nennt man das Medium *diamagnetisch*, wenn χ positiv ist, nennt man es *paramagnetisch*. Beispiele dieser zwei Arten magnetischen Verhaltens zeigt Abb. 20.1 anhand des ungestörten und gestörten Verlaufes der magnetischen Feldlinien. Im diamagnetischen Medium ist die magnetische Induktion kleiner, im paramagnetischen größer als im Vakuum.

Alle Stoffe zeigen grundsätzlich einen diamagnetischen, temperaturunabhängigen Anteil zu ihrer gesamten magnetischen Suszeptibilität; zusätzlich kann ein paramagnetischer Anteil auftreten. Da die paramagnetische Suszeptibilität oft 10^3 bis

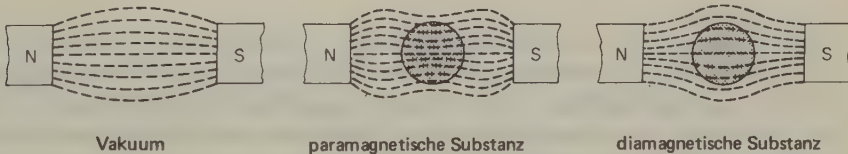


Abb. 20.1 Feldlinien zwischen zwei Magnetpolen im Vakuum, in Gegenwart einer diamagnetischen und in Gegenwart einer paramagnetischen Substanz. Im diamagnetischen Stoff laufen die Feldlinien auseinander, im paramagnetischen konzentrieren sie sich.

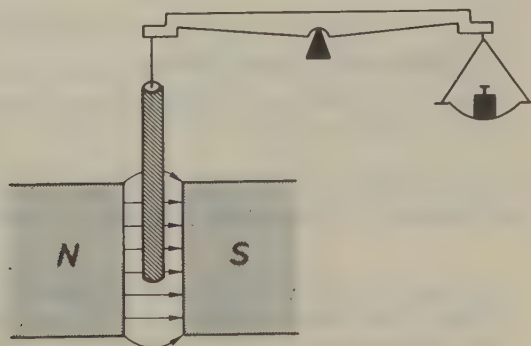


Abb. 20.2 Göysche Methode der Suszeptibilitätsbestimmung.

10^4 mal so groß ist wie die diamagnetische, läßt sich der diamagnetische Anteil zur Suszeptibilität nicht nachweisen.

Die magnetische Suszeptibilität kann mit einer magnetischen Waage (Abb. 20.2) quantitativ bestimmt werden. Nach der Methode von C. R. GOÛY hängt man eine lange zylindrische Probe zur Hälfte in ein starkes Magnetfeld \mathbf{H} ; beim Einschalten befindet sich dann das eine Ende im maximalen Feld, das andere in einem Bereich, wo $|\mathbf{H}| = 0$ ist. Eine paramagnetische Probe wird in das Feld hineingezogen, eine diamagnetische wird herausgestoßen. Die Kraft, die man anwenden muß, um das ursprüngliche Gleichgewicht wieder herzustellen, ist

$$F = mg = \frac{1}{2} \mathcal{A} (\chi_1 - \chi_2) \mu_0 |\mathbf{H}|^2 \quad [20.2]$$

wobei \mathcal{A} die Fläche des Probenquerschnitts ist und $(\chi_1 - \chi_2)$ die Abweichung der Probenssuszeptibilität von der der umgebenden Atmosphäre.

3. Atomtheoretische Deutung des Dia- und Paramagnetismus

Zur Erklärung dieser magnetischen Phänomene geht man von der modellhaften Vorstellung aus, daß die physikalischen Gesetze eines elektrischen Kreisstromes das Verhalten eines Elektrons im Atom beschreiben. Das *magnetische Moment* μ eines Kreisstromes hat den Betrag

$$|\mu| = \mathcal{A} I \quad [20.3]$$

Hierin ist \mathcal{A} die vom Kreisstrom umflossene Fläche und I die Stromstärke. Für ein Elektron der Ladung $-e$, der Masse m_e und der Geschwindigkeit v ist die Stromstärke $I = -ev/2\pi r$, wenn es eine Kreisbahn vom Radius r beschreibt. Somit wird der Betrag des magnetischen Moments

$$\mu = \pi r^2 \left(-\frac{ev}{2\pi r} \right) = -\frac{evr}{2} \quad [20.4]$$

Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik hat eine kreisende Masse m den Bahndrehimpuls \mathbf{I} , dessen Betrag

$$|\mathbf{I}| = mvr \quad [20.5]$$

ist. Bildet man das Verhältnis aus magnetischem Moment und Bahndrehimpuls* des Elektrons, so erhält man eine neue Naturkonstante γ :

* Das magnetische Moment μ und der Bahndrehimpuls \mathbf{I} sind *antiparallele* Vektoren (die entgegengesetzte Richtung hat ihre Ursache in der negativen Elektronenladung); deshalb kann man einfach mit ihren Beträgen rechnen, und γ ist eine Konstante (nicht ein Tensor höherer Stufe).

$$\frac{|\boldsymbol{\mu}|}{|\mathbf{l}|} = \gamma = -\frac{e}{2m_e} \quad [20.6]$$

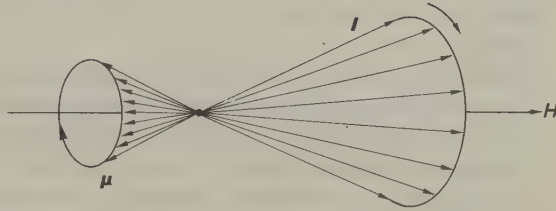
Man nennt γ das *magnetogyrische Verhältnis*.*

Wenn man das Atom einem äußeren Magnetfeld aussetzt, so führt der Bahndrehimpulsvektor \mathbf{l} eine Präzessionsbewegung um die Feldrichtung aus; dieser Bewegung folgt nach [20.6] das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}$ (Abb. 20.3). Quantenmechanische Gesetze erlauben für den Betrag von \mathbf{l} nur die diskreten Werte $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, wobei l die Bahndrehimpulsquantenzahl ist. Ferner ist die Komponente von \mathbf{l} in Feldrichtung auf die Werte $m_l\hbar$ beschränkt (m_l ist die magnetische Quantenzahl; sie kann die $(2l+1)$ Werte $+l, \dots, -l$ annehmen). Dies führt zu Einschränkungen für die Winkel zwischen \mathbf{l} und \mathbf{H} (Richtungsquantelung, s. a. 20-6).

Nach [20.6] sind also auch nur ganz diskrete Werte für die Komponente des magnetischen Bahndrehimpulses der Elektronen in Feldrichtung möglich:

$$\mu_H = \gamma l_H = \gamma m_l \hbar = -m_l \hbar \frac{e}{2m_e} = -m_l \mu_B \quad [20.7]$$

Abb. 20.3 Präzessionskegel des Bahndrehimpulses \mathbf{l} und des magnetischen Momentes $\boldsymbol{\mu}$ im Magnetfeld.



So wie man den atomaren Bahndrehimpuls in Einheiten von \hbar angibt, existiert für die magnetischen Dipolmomente der Elektronen eine natürliche Einheit von der Größe $\mu_B = e\hbar/2m_e$. Wenn man in [20.4] und [20.5] als Radius r den der ersten BOHRschen Elektronenbahn wählt, ist μ_B das *BOHRsche Magneton*.

Neben diesem Bahndrehimpuls \mathbf{l} haben die Elektronen einen *Eigendrehimpuls* oder *Spin* \mathbf{s} (s. 14-15), der zur Rotation um ihre eigene Achse gehört. Auch diese Rotation ruft ein magnetisches Dipolmoment hervor. Das Experiment zeigt, daß dem Spin \mathbf{s} das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{s} = -\frac{e}{m_e} \mathbf{s} \quad [20.8]$$

zukommt; der Wert dieses magnetogyrischen Verhältnisses γ ist also doppelt so groß wie der zwischen Bahndrehimpuls und zugehörigem magnetischem Moment (magnetomechanische Anomalie des Spins). Auch $|\mathbf{s}|$ wird in Einheiten von \hbar angegeben und hat die Größe

$$|\mathbf{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad [20.9]$$

mit s als Spinquantenzahl ($s = \pm 1/2$).

* Die sprachliche Logik verlangt diese Bezeichnung. Weitverbreitet ist freilich die Bezeichnung *gyromagnetisches Verhältnis* für dieses Verhältnis aus einer magnetischen und einer mechanischen Größe.

In einem äußeren Feld erfährt das durch den Spin hervorgerufene magnetische Moment der Elektronen auch eine Richtungsquantelung. Die erlaubten Werte seiner Komponenten in Feldrichtung sind

$$\mu_H = \begin{cases} +\frac{1}{2}\hbar\frac{e}{m_e} = +\mu_B \\ -\frac{1}{2}\hbar\frac{e}{m_e} = -\mu_B \end{cases} \quad [20.10]$$

also dem Betrag nach gleich dem Bohrschen Magneton.

Bisher wurde das Verhalten eines einzelnen Elektrons diskutiert. Da Atome und Molekeln in der Regel Mehrelektronensysteme darstellen, muß man bei der Frage nach ihrem magnetischen Verhalten folgende Möglichkeiten in Betracht ziehen (zunächst für Atome):

- (1) Sowohl der sich durch Vektoraddition der einzelnen Spinvektoren s_i ergebende Gesamtspin S als auch der analog gebildete Gesamtbahndrehimpuls L sind null; folglich kann das System kein *permanentes* magnetisches Moment besitzen.

In einem äußeren Magnetfeld hingegen werden von je zwei Elektronen, deren Bahnmomente sich wegen des entgegengesetzten Umlaufsinnens kompensierten, das eine beschleunigt und das andere gebremst, so daß ein resultierendes magnetisches Moment induziert wird, das dem erzeugenden Feld entgegengerichtet ist und es abschwächt (entsprechend der LENZschen Regel). Dieses Verhalten nennt man *diamagnetisch*.

- (2) Der Gesamtspin S und/oder der Gesamtdrehimpuls L eines Atoms sind von null verschieden; folglich besitzt das Atom ein permanentes magnetisches Moment. Infolge der Wärmebewegung ist aber jede Richtung dieser atomaren Momente gleich wahrscheinlich, so daß die makroskopische Substanz kein resultierendes magnetisches Moment aufweist. Ein äußeres Magnetfeld erzwingt eine teilweise Ausrichtung der Elementarmagnete, die um so vollständiger ist, je stärker das äußere Feld und je tiefer die Temperatur ist. Dieses Verhalten nennt man *paramagnetisch*.

Die Anwendbarkeit dieser einfachen Modellvorstellungen auf *Molekeln* ist nicht ohne weiteres möglich. Innerhalb einer Molekel herrschen nämlich starke inhomogene elektrische Felder in Richtung der chemischen Bindungen, die aus quantenmechanischen Gründen zur Auslöschung der Bahndrehimpulskomponenten führen (*quenching*). Es verbleibt dann lediglich ein vom Gesamtelektronenspin herrührender Effekt, der durch das interne Feld nicht beeinflusst wird. Die Messung des permanenten magnetischen Dipolmomentes einer Molekel gibt also Auskunft über die Anzahl der ungepaarten Elektronenspins.

4. Kernmomente

Molekelspektroskopische Experimente sind hauptsächlich auf die Erforschung der *räumlichen Anordnung* der Kerne in der Molekel, d. h. auf *Kernabstände* und *Bindungswinkel*, ausgerichtet. Weiterhin interessiert man sich für die *Verteilung* der Elektronen in der Molekel; diese gibt Auskunft über die Natur der Bindungen und sollte letztlich die Reaktivität der Molekel erklären. Messungen des Dipolmomentes, der magnetischen Suszeptibilität und der Röntgen- und Elektronenbeugung geben Auskunft über die Elektronenstruktur. Alle diese Methoden beruhen auf der Wechselwirkung der Molekel mit einem elektromagnetischen Feld. Oft sind diese Mittel jedoch zu grob, um feinere Details der Elektronenverteilung zu enthüllen.

Einen entscheidenden Durchbruch zu empfindlicheren Meßmethoden brachte die Idee, die Kerne selbst als *Sonden* zu verwenden, um die sie umgebende Elektronenverteilung zu studieren. Jeder Kern besitzt ganz spezifische Eigenschaften, die ihn mit elektromagnetischen Feldern in Wechselwirkung treten lassen; zu diesen gehören das *magnetische Kerndipolmoment* und das *elektrische Kernquadrupolmoment*. Wie im oben behandelten Fall der Elektronen besitzen bestimmte Kerne (s. 20-5) einen *Eigendrehimpuls (Spin) I* , mit dem in entsprechender Weise ein magnetisches Dipolmoment μ verknüpft ist. Ein elektrisches Kerndipolmoment ist aus Paritätsgründen ausgeschlossen, nicht jedoch ein elektrisches Kernquadrupolmoment QA (Ladung \times Fläche), das für Kerne mit der Spinquantenzahl $I > 1/2$ auftritt. Anschaulich läßt sich ein solches Moment durch eine von der Kugelsymmetrie abweichende Ladungsverteilung erklären (Abb. 20.4).

Im folgenden sollen das magnetische Kerndipolmoment und seine Bedeutung für die Erforschung der Molekelstruktur ausführlich behandelt werden.

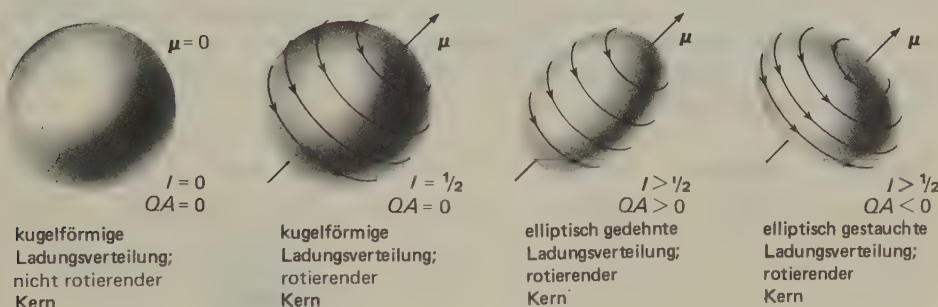


Abb. 20.4 Einteilung der Kerne nach ihren magnetischen Dipol- (μ) und Quadrupolmomenten (QA).

5. Paramagnetismus der Kerne

Ein Kern kann als System gekoppelter Nukleonen aufgefaßt werden, deren Spins sich vektoriell zu einem Gesamtkernspin I addieren. Das damit verbundene resultierende Kerndipolmoment μ ist oft parallel* zu I (im Gegensatz zum negativ geladenen Elektron, bei dem μ und s antiparallel sind).

Es gilt:

$$\mu = \gamma I \quad \text{mit} \quad |I| = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad [20.11]$$

γ ist hier das magnetogyrische Verhältnis der betrachteten Kernart. In Tabellen findet man entweder γ oder die *größtmögliche* Komponente von μ in vorgegebener Richtung (Feldrichtung), also das *Kernmoment* μ . Zur *Kernspinquantenzahl* (*Kernspin*) I , der größtmöglichen Komponenten von I in vorgegebener Richtung, besteht der Zusammenhang

$$\mu = \gamma \hbar I \quad [20.12]$$

Die Kernmomente mißt man in Einheiten des *Kernmagnetons* μ_N . Dieses ist im Verhältnis der Protonenmasse/Elektronenmasse um den Faktor 1837 mal kleiner als das Bohrsche Magneton μ_B .

Ursprünglich nahm man an, daß ein Proton genau das magnetische Moment eines Kernmagnetons aufweist, da es den Kernspin $I = 1/2$ hat:

$$\mu_N = \frac{e}{2m_p} \hbar = 6,346 \cdot 10^{-33} \text{ Vs m} \quad [20.13]$$

Tatsächlich fand man aber einen Wert von $2,7927 \mu_N$. Eine ähnliche *Anomalie* besteht für das Neutron, dem man zunächst kein magnetisches Moment zuschrieb, für das man jedoch einen Wert von $-1,9130 \mu_N$ experimentell bestimmen konnte.

Die Kriterien für das Auftreten von magnetischen Kerndipolmomenten sind in Tab. 20.2 wiedergegeben. Atomkerne, bei denen wenigstens eine der charakteristischen Zahlen (Massenzahl oder Kernladungszahl) ungerade ist, besitzen einen Spin. Dies läßt sich auch so ausdrücken: Nur jene Kerne haben keinen Spin, deren Massenzahl durch 4 teilbar ist, z. B. ^{12}C , ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S .

Protonen- zahl*	Neutronen- zahl*	Protonen- spins	Neutronen- spins	Kernspin I	Kernmoment μ
g	g	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	0	0
g	u	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	halbzahlig	i. a. <0
u	g	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	halbzahlig	i. a. >0
u	u	\uparrow	\uparrow	geradzahlig	i. a. >0

* g : gerade Anzahl, u : ungerade Anzahl.

Tab. 20.2 Kriterien für magnetische Kerndipolmomente.

* Wenn der Anteil des magnetischen Momentes der Neutronen den der Protonen überwiegt, können magnetische Kernmomente auch negatives Vorzeichen haben.

6. Verhalten eines Korns im Magnetfeld

Aufgrund des magnetischen Spinmomentes der Kerne bewirkt ein homogenes äußeres Magnetfeld der Flußdichte \mathbf{B}_0 eine Präzession des durch seinen Spin I gekennzeichneten atomaren Kreisels um die Feldrichtung. Die Kreisfrequenz ω_0 der Präzessionsbewegung (*Larmorfrequenz*) eines magnetischen Dipols läßt sich klassisch herleiten und beträgt

$$\omega_0 = \gamma |\mathbf{B}_0| \quad [20.14]$$

wobei alle Winkel zwischen der Achse des magnetischen Dipols und dem Feld möglich sind. Im Falle eines Korns – oder allgemein eines mikrokosmischen Systems, für das die Gesetze der Quantenmechanik anzuwenden sind – sind jedoch nur Winkel zwischen I und \mathbf{B}_0 erlaubt, für die die Komponente von I in Feldrichtung ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von \hbar ist, je nachdem, ob der Kernspin I ganz- oder halbzahlig ist (*Richtungsquantelung*). Das magnetische Kernmoment in Feldrichtung kann somit nur die Werte

$$\mu_{B_0} = \gamma \hbar M_I \quad [20.15]$$

annehmen, wobei die *Orientierungsquantenzahl* M_I gegeben ist durch

$$M_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad [20.16]$$

(Im Falle $M_I = I$ ist $\mu_{B_0} = \mu$, dem *Kernmoment*).

In Abb. 20.5 sind für einen Kern mit $I = 3/2$ die erlaubten Präzessionskegel dargestellt.

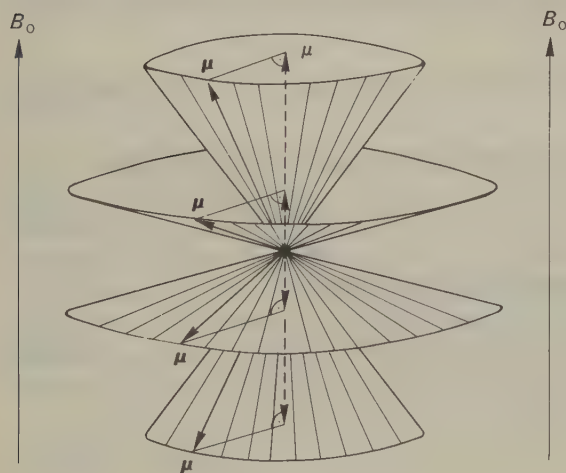


Abb. 20.5 Richtungsquantelung eines präzedierenden Korns mit $I = 3/2$ im homogenen äußeren Magnetfeld.

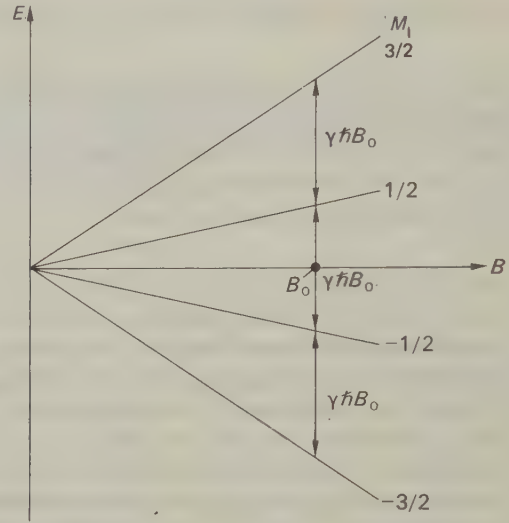


Abb. 20.6 Energieaufspaltung im Magnetfeld für einen Kern mit $I = 3/2$.

Unter spektroskopischen Gesichtspunkten sind die diesen Zuständen zuzuordnenden *Energien* interessant. Ein magnetisches Dipolmoment erfährt nämlich in einem äußeren Magnetfeld B_0 eine Wechselwirkungsenergie der Größe

$$U_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_H B_0 = -\gamma \hbar M_I B_0 \quad [20.17]$$

Diese nennt man auch ZEEMAN-Energie. In Abb. 20.6 sind die nach dieser Gleichung unter Berücksichtigung von [20.16] erlaubten Energieniveaus in Abhängigkeit von $|B_0|$ aufgetragen. Die Energieniveaus liegen äquidistant im Abstand von

$$\Delta U_m = \gamma \hbar B_0 \quad [20.18]$$

Ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus läßt sich induzieren, wenn man gemäß der BOHRschen Bedingung

$$\Delta U_m = \hbar \omega \quad [20.19]$$

ein magnetisches Wechselfeld von solcher Frequenz einwirken läßt, daß

$$\hbar \omega = \Delta M_I \gamma \hbar B_0 \quad [20.20]$$

Für magnetische Dipolübergänge gilt die Auswahlregel

$$\Delta M_I = \pm 1 \quad [20.21]$$

und somit

$$\omega = \gamma B_0 \quad [20.22]$$

Kern	natürliche Häufigkeit	Kernspin- Quanten- zahl I	relatives magnetisches Kernmoment (μ/μ_N)	Resonanzfrequenz bei	
	(%)			$B_0 = 1\text{ T}$ (MHz)	$B_0 = 2,34\text{ T}$ (MHz)
^1H	99,9844	1/2	2,79270	42,577	100
^2H	0,0156	1	0,85738	6,536	15,35
^{10}B	18,83	3	1,8006	4,575	10,75
^{11}B	81,17	3/2	2,6880	13,660	32,08
^{13}C	1,108	1/2	0,70216	10,705	25,14
^{14}N	99,635	1	0,40357	3,076	7,22
^{15}N	0,365	1/2	-0,28304	4,315	10,13
^{17}O	0,037	5/2	-1,8930	5,772	13,56
^{19}F	100	1/2	2,6273	40,055	94,08
^{31}P	100	1/2	1,1305	17,235	40,48
^{33}S	0,74	3/2	0,64272	3,266	7,58
^{39}K	93,08	3/2	0,39094	1,987	4,67
freies Elektron	-	1/2	-1837,0	-	55980,0

Tab. 20.3 Kerneigenschaften und Resonanzfrequenzen.

Durch Vergleich dieser Beziehung mit [20.14] sieht man, daß die Frequenz ω des magnetischen Wechselfeldes für die Induzierung eines Übergangs gleich der Larmorfrequenz ω_0 sein muß. Diesen Fall nennt man *Resonanz*; [20.22] ist die *Resonanzbedingung*.

Das magnetogyrische Verhältnis γ ist für jede Kernsorte charakteristisch; ω_0 ist daher von Kern zu Kern verschieden. In Tab. 20.3 sind für einige wichtige Kerne neben ihren magnetischen Dipolmomenten auch die Resonanzfrequenzen $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ für Magnetfelder verschiedener Stärken zusammengestellt.

7. Übergang zum makroskopischen System

Ein isolierter Kern mit dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ kann im äußeren Magnetfeld eines seiner $2I + 1$ Energieniveaus einnehmen (Abb. 20.5 sowie [20.16] und [20.17]). Wie besetzen nun die Kerne eines makroskopischen Systems die zur Verfügung stehenden Energieniveaus? Mit N_+ und N_- wollen wir die Besetzungszahlen je Volumeneinheit für die beiden Einstellmöglichkeiten $M_I = +\frac{1}{2}$ und $M_I = -\frac{1}{2}$ bezeichnen. Im thermischen Gleichgewicht zwischen den Kernspins und ihrer Umgebung (s. 20-8) wird das Verhältnis der beiden Besetzungszahlen durch das BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz beschrieben:

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{2\mu B}{kT}}$$

[20.23]

In [20.23] wird die im Inneren einer makroskopischen Probe herrschende Flußdichte B eingesetzt. Bei dia- und paramagnetischen Substanzen unterscheiden sich B_0 und B nur geringfügig. Wichtig ist jedoch eine Unterscheidung zwischen B_0 und der *Flußdichte am Ort der Kerne* B_{lok} bei der Behandlung der chemischen Verschiebung (20-13), welche ja gerade die Voraussetzung für die Kernresonanzanalyse darstellt.

Da bei den gebräuchlichen Feldstärken und bei Zimmertemperatur im allgemeinen $2\mu B \ll kT$ ist, folgt aus [20.23]

$$\frac{N_+}{N_-} \approx 1 + \frac{2\mu B}{kT} \quad [20.24]$$

So gilt z. B. für Protonen in einem Feld der Flußdichte von 2,34 T (entsprechend einer Resonanzfrequenz von 100 MHz) bei 298 K

$$\frac{N_+}{N_-} \approx 1,000016$$

Wenn wir also $2 \cdot 10^6 + 16$ Kernen die Niveaus mit $M = 1/2$ und $M = -1/2$ zur Verfügung stellen, dann finden sich im stabileren Niveau ($M = 1/2$) hernach 1000016 Kerne, also lediglich 16 mehr als im energiehöheren.

Ist die Anzahl der Kerne sehr groß, z. B. in der Größenordnung der AVOGADROschen Konstante, so bewirkt diese ungleiche Verteilung der Spins über die verschiedenen Zustände ein resultierendes makroskopisches magnetisches Moment \mathbf{M} in Feldrichtung (Abb. 20.7). Die Richtung von \mathbf{M} ist parallel zu B , da man annehmen darf, daß die Kernmomente μ_i gleichmäßig »dicht« über den Kegelmantel verteilt sind.

Dieser Magnetisierung entspricht – analog der paramagnetischen Suszeptibilität ungepaarter Elektronenspins – eine temperaturabhängige paramagnetische Suszeptibilität der Kerne*:

Aus [20.24] folgt zunächst

$$\frac{N_+}{N_-} \approx 1 + \frac{2\mu B}{kT} \approx \frac{1 + \frac{\mu B}{kT}}{1 - \frac{\mu B}{kT}} \quad [20.25 a]$$

und daraus

$$\begin{aligned} N_+ &\approx c \left(1 + \frac{\mu B}{kT} \right) \\ N_- &\approx c \left(1 - \frac{\mu B}{kT} \right) \end{aligned} \quad [20.25 b]$$

mit dem noch zu bestimmenden Faktor c .

* Der Kernparamagnetismus ist bei gleichzeitigem Vorhandensein des Elektronenparamagnetismus etwa im Verhältnis $\frac{\mu_N}{\mu_B}$ kleiner und kann deshalb für die atomare Gesamtsuszeptibilität vernachlässigt werden.

Es ist nämlich

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x - x^2 + x^3 - \dots \approx 1 + x \quad (\text{für } x \ll 1)$$

und damit

$$\frac{c(1+x)}{c(1-x)} \approx (1+x)(1+x) \approx 1 + 2x \quad (\text{für } x \ll 1)$$

Mit $x = \frac{\mu B}{kT}$ folgt daraus [20.25 a]

Es muß gelten

$$N_+ + N_- = N$$

wenn man mit N die Zahl der Kerne je Volumeneinheit bezeichnet.
Nach [20.25 b] gilt andererseits

$$N_+ + N_- \approx c \left[\left(1 + \frac{\mu B}{kT} \right) + \left(1 - \frac{\mu B}{kT} \right) \right] = 2c$$

Somit ist also $c \approx \frac{N}{2}$

Die Magnetisierung je Volumeneinheit erhält man dann aus der Beziehung

$$\begin{aligned} M &= (N_+ - N_-) \mu \\ &= \left[\frac{N}{2} \left(1 + \frac{\mu B}{kT} \right) - \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\mu B}{kT} \right) \right] \mu \\ &= \frac{N \mu^2}{kT} B = \frac{N \mu_0 \mu^2}{kT} H \end{aligned} \quad [20.25]$$

Der Faktor $N \mu_0 \mu^2 / kT$ stellt also die magnetische Suszeptibilität der Kerne dar (vgl. Tab. 20.1).

Das Resonanzphänomen kann man in einer *makroskopischen* Probe wie bei einem isolierten Kern (20-5) durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes erzeugen und nachweisen. Dies geschieht mittels einer Senderspule, die senkrecht zur Richtung des konstanten homogenen Feldes \mathbf{H}_0 ein Wechselfeld $\mathbf{H}_1 = 2H_1 \sin \omega t$ auf die Probe einstrahlt (Abb. 20.7).

Ein linear polarisiertes Wechselfeld läßt sich stets in zwei gegenläufige zirkular polarisierte Wechselfelder zerlegen; eines der beiden hat denselben Drehsinn wie die präzedierenden Kernmomente, das gegenläufige Feld hat keinen Einfluß auf die Kerne und kann vernachlässigt werden. Ist die Frequenz ω des gleichsinnig rotierenden Feldes sehr verschieden von der Präzessionsfrequenz ω_0 , so ist we-

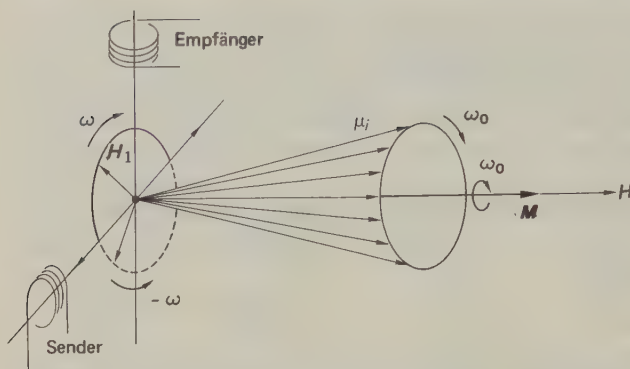
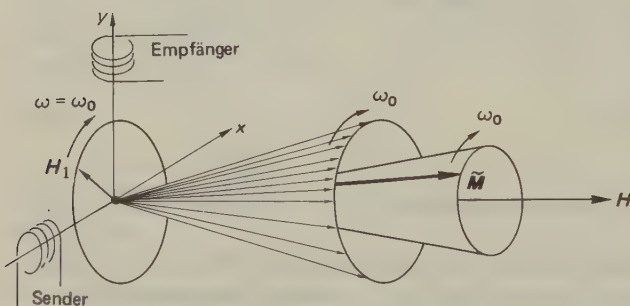


Abb. 20.7 Prinzip der Meßanordnung.

gen der *schnellen zeitlichen Änderung der Phasenbeziehungen* zwischen H_1 und den einzelnen Kernmomenten μ_i eine Richtungsänderung der makroskopischen Magnetisierung H nicht zu beobachten.

Mit $\omega = \omega_0$ werden jedoch die *Phasenbeziehungen* definiert und es herrscht eine zeitlich konstante Wechselwirkung zwischen H_1 und den μ_i . Je nach Betrag der μ_i -Komponenten in der momentanen H_1 -Richtung ist diese Wechselwirkung verschieden stark [$E_i = -\mu_i \cdot B_1 = -\mu_i B_1 \cos \angle(\mu_i, B_1)$] und führt anschaulich zu einer resultierenden Verdichtung der einzelnen Momente auf dem betrachteten Kegelmantel. Diese Verdichtung aber bedingt ein Ausschwenken der Magnetisierung \tilde{M} aus ihrer Ruhelage M (Abb. 20.8). Die Komponente dieser Magnetisierung in y -Richtung \tilde{M}_y bewirkt in der dort angebrachten Empfängerspule eine Induktionsspannung, die man nach Verstärkung registrieren kann.

Abb. 20.8 Kernmagnetisierung im Resonanzfall (für $I = 1/2$ und eine bestimmte Orientierungsquantenzahl M_F des Gesamtspins des Systems).

Ein System vieler wechselwirkender Teilchen, die alle einen Spin besitzen, erfährt entsprechend seiner hohen Gesamtspinzahl F eine sehr fein aufgefächerte, quasi-kontinuierliche Orientierungsquantelung. Im Fall »unendlich« hoher Teilchenzahlen sind alle Öffnungswinkel der Präzessionskegel zwischen 0 und 180 Grad möglich (Kontinuum).

Der hier eingezeichnete Kegel soll repräsentativ für alle möglichen Kegel angesehen werden, auf denen sich die Kernmomente in einer makroskopischen Probe bewegen können. Er ist charakterisiert durch eine der – praktisch unendlich vielen – $(2F + 1)$ Orientierungsquantenzahlen M_F .

Erhöht man die Amplitude des Wechselfeldes H_1 bei fester Frequenz $\omega = \omega_0$, so treten zwei konkurrierende Effekte auf:

- (1) Der Winkel zwischen \tilde{M} und H wird vergrößert; damit wird auch \tilde{M}_y größer: Die Induktionsspannung erhöht sich.
- (2) Der Betrag der Magnetisierung $|\tilde{M}|$ nimmt wegen der Verringerung des Besetzungszahlunterschiedes der Energieniveaus (aufgrund der größeren Übergangswahrscheinlichkeit bei höheren Amplituden) ab; folglich sinkt auch \tilde{M}_y .

Wenn man H_1 von 0 aus erhöht, nimmt \tilde{M}_y zunächst proportional zu (Effekt 1 dominiert). Nach Erreichen eines Maximalwertes von \tilde{M}_y bei $H_1 = H_1^{\text{opt}}$ bewirkt eine weitere Amplitudenerhöhung einen allmählichen Abfall von \tilde{M}_y (Effekt 2 dominiert); in diesem Bereich der H_1 -Werte spricht man von *Sättigung*.

Entfernt man sich nun bei fester Amplitude des H_1 -Feldes (z. B. $H_1 = H_1^{\text{opt}}$) mit ω langsam von der Resonanzfrequenz ω_0 , so verwischen sich die festen Phasenbeziehungen zwischen H_1 und den μ_i , und \tilde{M}_y nimmt ab. \tilde{M}_y verschwindet völlig, wenn sich die Phasenbeziehungen so rasch ändern, daß wegen der »Trägheit«

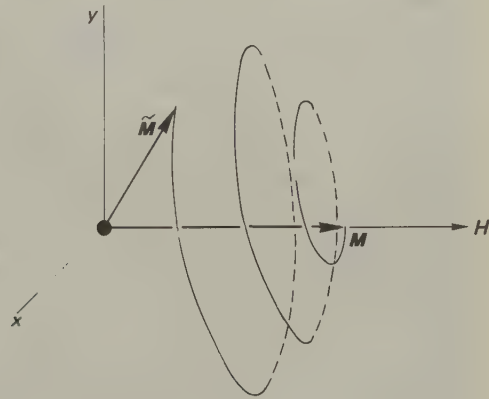


Abb. 20.9 Bahn des Magnetisierungsvektors \tilde{M} bei Änderung der Strahlenfrequenz ω .

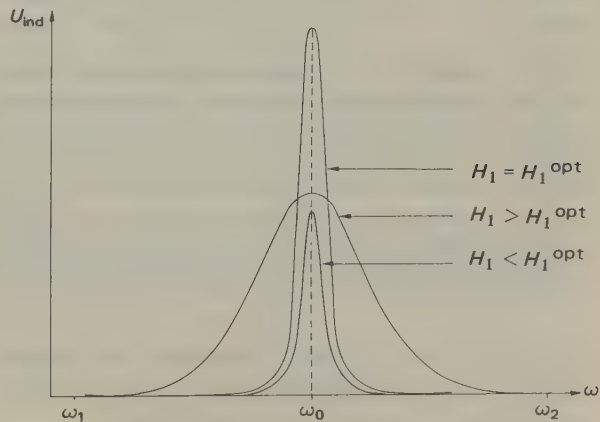


Abb. 20.10 Resonanzlinie für verschiedene Amplituden H_1 .

der Kernmomente keine Wechselwirkung mehr meßbar ist. Im allgemeineren Fall variiert man ω langsam von $\omega_1 \ll \omega_0$ zu einem $\omega_2 \gg \omega_0$. Dann bewegt sich der Magnetisierungsvektor \tilde{M} aus seiner feldparallelen Lage bei $\omega_1 \ll \omega_0$ für $\omega \rightarrow \omega_0$ schraubenförmig auf einer Halbkugel, bis er bei $\omega = \omega_0$ seine maximale Komponente in y -Richtung erreicht hat (Abb. 20.9). Für $\omega > \omega_0$ schreubt sich \tilde{M} unter Beibehaltung des Drehsinns wieder zurück in die Gleichgewichtslage.

Registriert man die bei diesem Vorgang in der Empfängerspule induzierte Spannung in Abhängigkeit von ω , so erhält man eine *Resonanzlinie* (Abb. 20.10).

8. Relaxation und Linienbreite

Bisher wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß bei der Induzierung von Übergängen die Besetzungszahldifferenz der Energieniveaus für eine konstante äußere Feldstärke H_1 erhalten bleibt. Tatsächlich müßte jedoch die Einstrahlung der Wechselfelder für $\omega \rightarrow \omega_0$ zu einem Abbau dieser Differenz und damit nach kurzer Zeit zum Verschwinden der Magnetisierung führen. Bei stationären Experimenten lassen sich aber zeitlich konstante Signale registrieren; es muß also ein Mechanismus vorhanden sein, der diesem Abbau entgegenwirkt. Dieser wird verständlich, wenn man das willkürlich herausgegriffene Spinsystem nicht länger als isoliert von seiner atomaren und molekularen Umgebung («Gitter») ansieht.

Die BROWNSche Molekularbewegung verursacht schnelle, regellose Bewegungen der magnetischen Momente und damit statistische Schwankungen des am Ort eines betrachteten Kerns herrschenden Wechselfeldes. Eine Komponente dieses magnetischen »Rauschens«, die gerade die Frequenz ω_0 hat, kann Energieübergänge vom betrachteten Spinsystem auf die Umgebung (Gitter) erzeugen. Diese strahlungslosen Übergänge (Energieabgabe des Spinsystems an das Gitter, Wiederherstellung der Gleichgewichtsbesetzung nach [20.24]) sind um so wahrscheinlicher, je stärker dieses Gleichgewicht gestört wurde (*Spin-Gitter-Relaxation*).

Dieser Relaxationsmechanismus läßt sich auch im Rahmen des Konzeptes der *Spintemperatur* erklären: Anhand des BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes ([20.23] und [20.24]) kann man eine Spintemperatur T_s definieren: $\frac{N_+}{N_-} \approx 1 + \frac{2\mu B}{kT_s}$, wobei im thermischen Gleichgewicht T_s gleich der Temperatur T des Gitters (Probe) ist. Wenn die Überschußbesetzung $N_+ - N_-$ durch eine Störung kleiner geworden ist als im Gleichgewicht, wird die Spintemperatur größer als die Gittertemperatur. Die *Spin-Gitter-Relaxation* sorgt dann für den Temperatenausgleich zwischen Spinsystem und Gitter. Die für diesen Prozeß charakteristische Zeitkonstante heißt *Spin-Gitter-Relaxationszeit* τ_1 .

Die Spin-Gitter-Relaxation beschreibt den Aufbau des Magnetisierungsvektors M in Feldrichtung; deshalb nennt man die Spin-Gitter-Relaxationszeit oft auch *longitudinale Relaxationszeit* (Abb. 20.11).

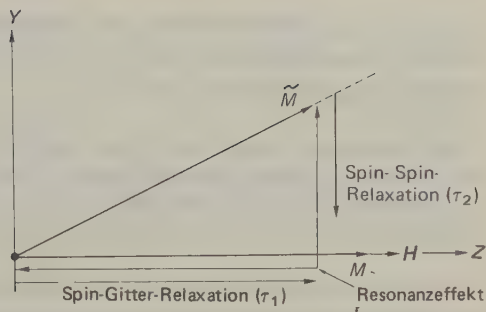


Abb. 20.11 Wirkungsschema der Relaxationsmechanismen.

- (1) Der Resonanzeffekt versucht die Überschußbesetzung und somit den Betrag der Magnetisierung in Feldrichtung abzubauen; die Spin-Gitter-Relaxation wirkt dem entgegen, und es bildet sich eine Gleichgewichtslänge für \tilde{M} .
- (2) Der Resonanzeffekt läßt \tilde{M} aus seiner Ruhelage M ausschwenken; die Spin-Spin-Relaxation wirkt dem entgegen, und es bildet sich ein Gleichgewichtswinkel für \tilde{M} .

Ganz analoge Überlegungen kann man im Hinblick auf die Dauer der Phasenkohärenz zwischen den Kernmomenten und dem Wechselfeld H_1 anstellen: Außerhalb der Resonanz bestand eine Gleichgewichtsverteilung, die zu einer Magnetisierung in H_0 -Richtung führte. In Resonanz wurde dieser Zustand gestört; es entstand eine Verdichtung, und \tilde{M} schwenkte aus der H_0 -Richtung aus. Auch dieser Störung wirkt ein Mechanismus entgegen: Durch Wechselwirkung mit benachbarten Dipolmomenten unterliegt ein betrachteter Kern zusätzlich zum äußeren Feld H inneren statischen Feldern, die von Kern zu Kern verschieden sind. Diesem Bereich ΔH entspricht ein $\Delta\omega_0 = \gamma\Delta H$, d. h., die einzelnen Kerne haben je nach ihrer Umgebung etwas unterschiedliche Larmorfrequenzen. Das hat zur Folge, daß beim Abschalten des Wechselfeldes die Verdichtung nicht unendlich lange bestehen bleiben wird, sondern innerhalb eines bestimmten Zeitraums verschwindet und damit auch \tilde{M} wieder in die H -Richtung fällt. Bei dauernder Einstrahlung des H_1 -Feldes ist dieser Relaxationsmechanismus natürlich auch wirksam und führt zu einem Gleichgewichtswert für $\frac{d}{dt}\tilde{M}_y$, wodurch eine stationäre

Messung ermöglicht wird. Diesen Vorgang nennt man *Spin-Spin-Relaxation* oder *transversale Relaxation*, die für seinen Ablauf charakteristische Zeitkonstante die *Spin-Spin-Relaxationszeit* τ_2 . Beide Relaxationsmechanismen wirken also dem das Gleichgewicht störenden Strahlungsfeld H_1 entgegen. Abb. 20.11 zeigt die oben besprochenen Erscheinungen.

Wie schon angedeutet, tritt der Resonanzeffekt nicht bei einer einzigen scharfen Frequenz $\omega = \omega_0$ auf, sondern in einem Bereich $\Delta\omega_0$ um die Larmorfrequenz ω_0 . Die Breite $\Delta\omega_0$ hängt von verschiedenen Faktoren ab. Meist ist die Spin-Relaxationszeit τ_2 bestimmend für die Linienbreite, und es gilt

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi\tau_2}$$

[20.26]

wobei $\Delta\nu$ die Halbwertsbreite der Resonanzlinie in Frequenzeinheiten ist. Bei Flüssigkeiten und Gasen liegt τ_2 in der Größenordnung von 10^{-2} s, bei Festkörpern hingegen bei etwa 10^{-4} s.

Diese Unterschiede werden verständlich, wenn man bedenkt, daß mit zunehmender Viskosität die zusätzlichen inneren Felder für immer längere Zeiträume (aufgrund der verminderten Beweglichkeit) auf die Kerne einwirken können: Die Präzessionsfrequenzen werden unterschiedlicher, und die Phasenkohärenz geht schneller verloren.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_1 liegt bei Festkörpern (je nach Art des Kerns, dessen Umgebung und der Proben temperatur) in der Größe von 10^{-1} bis 10^4 s, ist also erheblich länger als τ_2 . Deshalb wird hier die Linienbreite allein durch τ_2 bestimmt, solange keine zusätzlichen Effekte (wie magnetische Dipol- oder elektrische Quadrupolwechselwirkung) für Energieübergänge sorgen und τ_1 stark verkürzen. In Flüssigkeiten und Gasen ist τ_1 in der Größenordnung von τ_2 ; deshalb sind im Vergleich zum Festkörper nur geringe Linienbreiten zu erwarten. Sie liegen meist unter der durch die experimentelle Anordnung bedingten Verbreiterung (die vor allem durch die nie völlig zu kompensierende H -Feldinhomogenität bestimmt ist).

9. Resonanzspektroskopie

Bei der Resonanzspektroskopie werden Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus eines Systems durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes induziert. Die erforderlichen Frequenzen, die den einzelnen Resonanzlinien entsprechen, geben Auskunft über die spezifische Struktur des Systems, die dessen Energieniveauschema (*Termschema*) bestimmt.

In der historischen Entwicklung steht die *optische Spektroskopie* als Teilgebiet der Resonanzspektroskopie am Anfang. Hier sind Übergänge zwischen den äußeren Elektronenschalen für Strahlungsabsorption und Emission verantwortlich (Abb. 20.12 und 20.13). Die Übergangsenergien liegen hier etwa zwischen 1 eV und 10 eV. Bei hinreichender Auflösung des Spektrometers (*Quarzspektrometer*, *Interferometer*) kann man die *Feinstruktur* der Spektrallinien erkennen, die von der Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen herrührt. Die Weiterentwicklung der Interferenzspektrometer führte schließlich zur Auflösung der *Hyperfeinstruktur*, die auf der Wechselwirkung zwischen den Elektronen- und Kernspins basiert.

So stellte man fest, daß der Grundzustand des Wasserstoffatoms $1^2S_{1/2}$ tatsächlich ein Dublett (Protonenspin $I = 1/2$) ist und der Energieunterschied zwischen beiden Niveaus $5,9 \cdot 10^{-6}$ eV beträgt (entsprechend einer Frequenz von 1,4 GHz).

Damit war die Grenze des Auflösungsvermögens der optischen Spektrometer erreicht, die bei etwa $(\Delta E/E) = 10^{-6}$ liegt. Um zu empfindlicheren Methoden zu kommen, durfte man nicht länger diese geringen Energieunterschiede ΔE zwischen

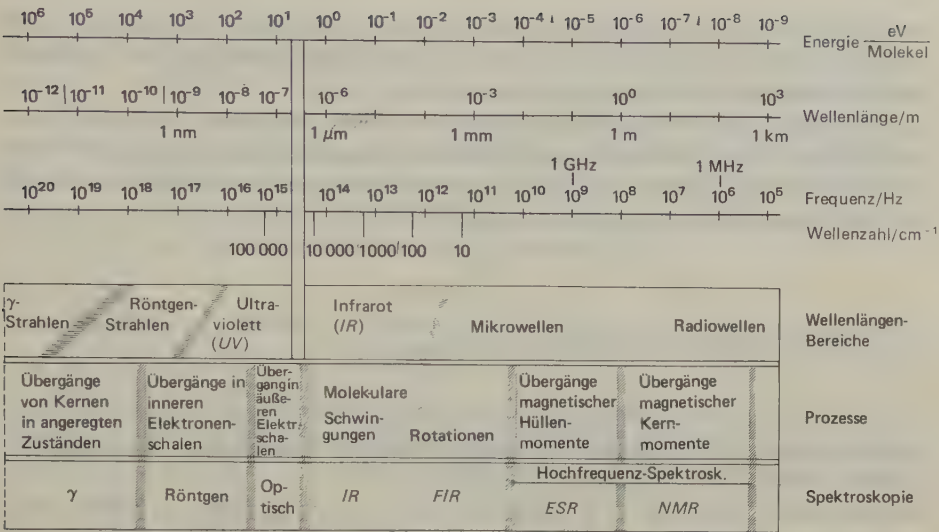


Abb. 20.12 Teilgebiete der Resonanzspektroskopie.

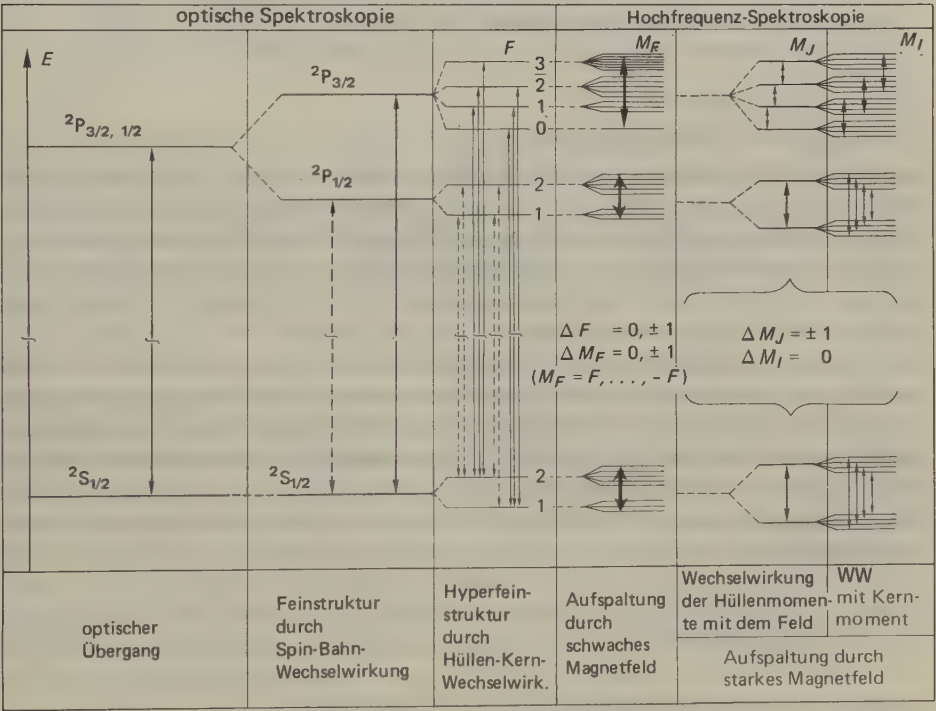


Abb. 20.13 Termschema eines Atoms mit Elektronenspin $S=1/2$ und Kernspin $I=3/2$ (nicht maßstabgetreu).

den energiereichen Übergängen betrachten, sondern mußte Übergänge *innerhalb* eines Multipletts induzieren (Abb. 20.13). Diesen Teilbereich der Spektroskopie nennt man *Hochfrequenzspektroskopie*.

Die Frequenz der Elektronenspinübergänge liegt für eine Feldstärke von $2,7 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$ bei 9,4 GHz; dies entspricht einer Energiedifferenz von $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$. Den Bereich der Resonanzspektroskopie, der sich mit diesen Energiewerten befaßt, nennt man *Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)*.

10. Elektronenspinresonanz (ESR)

Die in den Abschnitten 20-6 bis 20-8 erarbeiteten Grundlagen für Kernspins sind natürlich auch für Elektronenspins gültig, wenn man überall für γ das magnetogyrische Verhältnis der Elektronen einsetzt.

Der Anwendungsbereich der ESR-Spektroskopie ist beschränkt auf Substanzen, die ungepaarte Elektronenspins aufweisen (paramagnetische Substanzen).

Diese kann man in verschiedene Gruppen aufteilen:

1. Substanzen, die Atome der Übergangselemente mit unvollständig besetzten inneren Schalen enthalten (z. B. Eisengruppe, seltene Erden).
2. Gewöhnliche Metalle.
3. Ferromagnetika.
4. Isolatoren mit Fehlstellen.
5. Organische und anorganische Radikale.

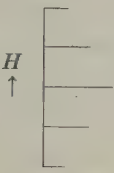
Aus einem ESR-Spektrum kann die *Radikalkonzentration** bestimmt werden. Die ESR-Methode ist hier um mehrere Zehnerpotenzen empfindlicher als die Suszeptibilitätsbestimmung mit der Gouÿschen Waage (20-2) und gestattet zudem den Nachweis äußerst geringer Radikalkonzentrationen in diamagnetischen Substanzen. Wichtiger aber ist die Anwendung der ESR zur Analyse der Elektronenstruktur der untersuchten Molekel.

Die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektronenspin und dem Kernspin einer Molekel verursacht, wie oben schon erwähnt, eine Aufspaltung des ESR-Signals in ein *Spektrum* aus zahlreichen (bis zu 100) Linien. Diese Aufspaltung, die nicht von der Stärke des angelegten H_0 -Feldes abhängt, ist charakteristisch für die Elektronenstruktur. Enthält eine Molekel K Sätze von je n_k ($k = 1, 2, \dots, K$) unter sich äquivalenten Kernen mit dem Kernspin I_k , so beträgt die Anzahl N der Multiplettlinien

$$N = \sum_{k=1}^K (2n_k I_k + 1) \quad [20.27]$$

* Nach [20.25] ist das in Empfängerrichtung induzierte Signal proportional zur Anzahl n der Spins je Volumeneinheit, die dieses Signal erzeugen.

Jeder Gesamtquantenzahl $n_k I_k, n_k I_k - 1, \dots, -n_k I_k + 1, -n_k I_k$ ist eine bestimmte Linie im ESR-Spektrum zugeordnet. Bei $n_k = 4$ äquivalenten Kernen eines Satzes mit $I_k = 1/2$ sind also 5 Linien zu erwarten, denen die Gesamtquantenzahlen 2, 1, 0, -1, -2 zugeordnet sind (s. Tab. 20.4). Die Intensitätsverteilung unter den Linien ist davon abhängig, wie viele Permutationen unter den einzelnen Quantenzahlen zur selben Gesamtquantenzahl führen. Bei vier äquivalenten Kernen eines Satzes mit $I_k = 1/2$ erhält man also die relativen Intensitäten 1:4:6:4:1 des Multipletts, wie in Tab. 20.4 gezeigt ist.

Spektrum	Intensität	Kernspin-Orientierungsmöglichkeiten*
	1	↓↓↓↓
	4	↓↓↓↑ ↓↓↑↓ ↓↑↓↓ ↑↓↓↓
	6	↓↓↑↑ ↑↓↑↓ ↓↑↑↓ ↑↓↑↓ ↓↑↑↓ ↑↑↓↓
	4	↑↑↑↓ ↑↑↑↓ ↑↓↑↑ ↓↑↑↑
	1	↑↑↑↑

* ↑ Kernspin parallel zu H, ↓ Kernspin antiparallel zu H

Tab. 20.4 Graphische Darstellung der Linienzahl und der Intensitätsverteilung eines ESR-Multipletts (für 4 äquivalente Kerne).

Als Strahlungsquellen im Mikrowellenbereich verwendet man *Klystrons*, die Frequenzen von 9,4 GHz (*X*-Band), 24 GHz (*K*-Band) oder 35 GHz (*Q*-Band) aussenden. Aus technischen Gründen variiert man bei einer dieser festen Frequenzen dann die Feldstärke H_0 ($2,7 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$ bei 9,4 GHz), um die Resonanzbedingungen zu durchfahren. Das Blockschaltbild eines ESR-Spektrometers zeigt Abb. 20.14.

Das Radikalanion des Benzols zeigt ein relativ einfaches ESR-Spektrum (Abb. 20.15). Die sechs Ringprotonen spalten die Resonanzlinie des Elektronenspinübergangs (des ungepaarten Elektrons) in sieben äquidistante Linien mit den relativen Intensitäten (Flächen unter den Resonanzsignalen) 1:6:15:20:15:6:1 auf. Aus dem Auftreten dieser Hyperfeinstruktur muß gefolgert werden, daß das ungepaarte π -Elektron eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort aller sechs Ringprotonen hat. Neben den sp^2 -hybridisierten C-Atomen liegen aber auch die Protonen in der Knotenebene der π -Orbitale, so daß überhaupt keine Kopplung auftreten dürfte, wenn man die Spindichte $\varrho(r)$ dem Quadrat des einfach besetzten π -Orbitals gleichsetzt*. Dieser Widerspruch verschwindet erst dann, wenn man die Wechselwirkung des Spins des π -Elektrons mit den gepaarten Spins der σ -Elektronen berücksichtigt.

Betrachtet man eine C – H-Bindung eines aromatischen Radikalions, so sind die

* Im planaren Ringsystem muß ein ungepaartes Elektron im π -Orbital lokalisiert sein.

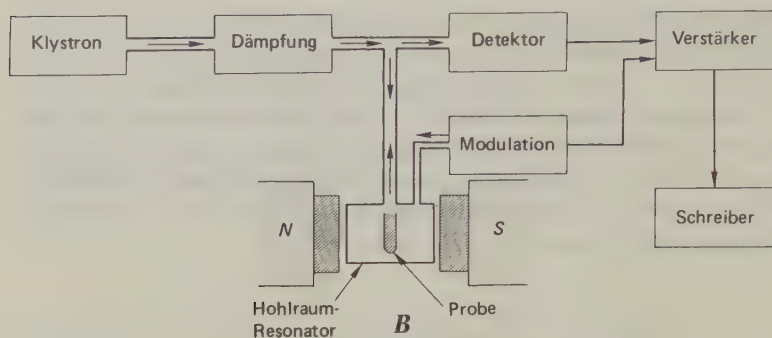


Abb. 20.14 Blockschnittbild eines ESR-Spektrometers.

Aus dem Klystron treffen die Mikrowellen, durch Hohlrohre geleitet, über ein Dämpfungsglied (zur Amplitudenregulierung) auf eine T-förmige Brücke, die ihren Wellenwiderstand ändert, falls im Resonator Absorption von Mikrowellen durch Elektronenresonanz auftritt. Diese Änderung wird in einem Kristalldetektor empfangen und nach Verstärkung einem Schreiber zugeführt.

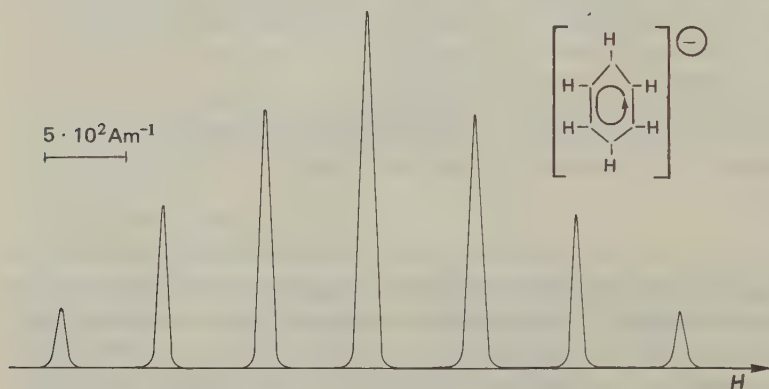


Abb. 20.15 ESR-Spektrum des Radikalanions des Benzols in Lösung (schematisch).

Spins der beiden σ -Elektronen stets entgegengesetzt (PAULI-Prinzip); in der Nähe des C-Atoms können die Spins des π -Elektrons und eines σ -Elektrons parallel oder antiparallel sein (Abb. 20.16). Nach der HUNDSchen Regel ist der Zustand höherer Spinmultiplizität energetisch bevorzugt, d. h., am C-Atom wird eine Überschußdichte an $\sigma_I^{(2)}$ (parallel zu π) vorhanden sein (σ - π -Spinpolarisation).

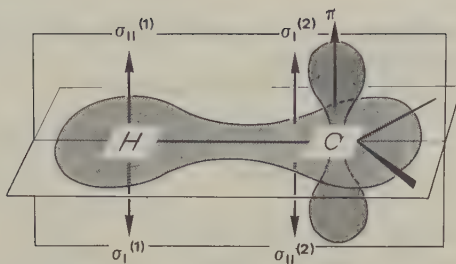
Demnach ist am Proton eine Überschußdichte von $\sigma_I^{(1)}$ zu erwarten, mit der der Protonenspin in Wechselwirkung treten kann.

Die für die Stärke der Wechselwirkung zwischen einem Protonenspin und einem ungepaarten Elektronenspin charakteristische Kopplungskonstante A_H ist mit der Dichte des π -Elektrons am Ort des Protons $\varrho^\pi(o)$ (π -Spindichte) verknüpft durch die Beziehung

$$A_H = Q_{CH} \varrho^\pi(o)$$

[20.28]

Abb. 20.16 σ - und π -Orbitale um eine CH-Bindung eines aromatischen Radikalanions.



d. h., die Größe der Abstände der Hyperfeinstrukturlinien eines ESR-Spektrums ist direkt proportional der π -Spindichte am Ort der Protonen. Die Konstante Q_{CH} ist für alle aromatischen Radikale gleich und beträgt $15 \cdot 10^2 \dots 25 \cdot 10^2 \text{ Am}^{-1}$.

Die MO-Theorie fordert für Q_{CH} ein negatives Vorzeichen gemäß der Vorstellung, daß die im σ -Orbital polarisierte Spindichte am Proton entgegengesetzt gleich der im π -Orbital am benachbarten C-Atom ist.

Wenn sich ein π -Elektron nur an einer einzigen CH-Bindung aufhielte, so könnte es nur mit diesem einen Proton koppeln und man müßte im ESR-Spektrum 2 Linien ($I_{\text{Proton}} = \frac{1}{2}$ und $M_I = \pm \frac{1}{2}$) mit einem Abstand $A_H \equiv |Q_{CH}|$ erwarten, denn das Elektron ist dann lokalisierbar und somit $q^\pi(o) = 1$.

Für ein delokalisiertes π -Elektron werden $q^\pi(o) < 1$ und $A_H < |Q_{CH}|$; es treten dann mehrere Hyperfeinstrukturlinien – wegen der zusätzlich zur Kopplung fähigen Kerne – auf, und lediglich der Abstand der beiden äußersten Linien bleibt bei $|Q_{CH}|$. Wenn also, wie im obigen Fall des Radikalanions des Benzols, 7 Linien im Spektrum auftreten, so ist das ein Beweis dafür, daß das π -Elektron über den ganzen Ring »verschmiert« ist.

Die ESR-Spektroskopie zählt zu den wichtigsten analytischen Methoden, da freie Radikale und Triplettzustände bei chemischen Reaktionen, insbesondere Kettenreaktionen, eine große Rolle spielen. Für Einzelheiten muß auf weiterführende Literatur verwiesen werden*.

11. Kernspinresonanz

Das Teilgebiet der Hochfrequenzspektroskopie, das sich mit magnetischen Kern-dipolmomentübergängen befaßt, nennt man *Kernspinresonanz* (die gebräuchlichste Abkürzung in *NMR*, von *Nuclear Magnetic Resonance*). Die *NMR*-Spektroskopie läßt sich ihrerseits in mehrere Teilgebiete untergliedern, von denen in Tab. 20.5 die wichtigsten zusammengestellt sind.

* F. GERSON: *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967; H. FISCHER, D. O. HUMMEL: *Electron Spin Resonance*, in D. O. HUMMEL (Hrsg.): *Polymer Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim 1974; F. SCHNEIDER, K. MÖBIUS, M. PLATO, *Angew. Chem.* 77 (1965) 888 ... 900.

Im folgenden soll ausschließlich auf die hochauflösende Kernspinresonanz eingegangen werden.

	Hochauflösende NMR		Breitlinien-NMR	Impulsspektroskopie	
anwendbar auf	Flüssigkeiten		Festkörper	Flüssigkeiten	Festkörper
Meßparameter	1.	Resonanzfrequenz			
	2.	Signalintensität			
	3.	Linienbreite			
	4.	Chemische Verschiebung	6. Dipol-Dipol-Kopplung	8. Relaxationszeit	8. Relaxationszeit
	5.	Indirekte Spin-Spin-Kopplung	7. Quadrupolkopplung		
Information über	1.	Kernsorte			
	2.	Anzahl der das Signal erzeugenden Kerne			
	3.	Dipol-Dipol-Wechselwirkung und zeitabhängige Phänomene			
	4.	Chemische Zusammensetzung u. der Probe (quantitativ und qualitativ)	6. Konfiguration der Molekeln u. Kristallstruktur Symmetrie und Fehlordnung in Festkörpern	8. Molekelbewegung Diffusion Lösemittel-effekte Chemischer Austausch	8. Spindiffusion Rotationen Kopplung zwischen verschiedenen Freiheitsgraden im Festkörper
	5.	Konfiguration und Konformation der Molekeln Innere Bewegung Wasserstoffbrücken.	7. Metallzustand Innere Rotation		

Tab. 20.5 Einige wichtige Teilgebiete der NMR-Spektroskopie.

12. Hochauflösende Kernspinresonanz

Flüssigkeiten oder gelöste Substanzen ermöglichen hochauflösende NMR-Spektroskopie: Die schnelle Brownsche Molekularbewegung mittelt lokale Zusatzfelder, die in Festkörpern wegen der räumlich fixierten Momente der Nachbarkerne am Ort des betrachteten Kerns stationär sind, heraus. Die Linienbreiten liegen in der Größenordnung von 10^{-2} Am^{-1} (bei Festkörpern sind 10^3 Am^{-1} möglich). Die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 sind in Flüssigkeiten etwa gleich groß, während in Festkörpern wegen der starken Kopplung der Spins (über die Dipolmomente) τ_2 sehr kurz wird und τ_1 sehr lang sein kann: Wegen der fehlenden Bewegungsmöglichkeit der Kerne ist die Kopplung des Spinsystems an das Gitter nur schwach (20-8). Entsprechend diesen Unterschieden sind spezielle Anforderungen an das NMR-Spektrometer zu stellen. So ist bei einem hochauflösenden NMR-Spektrometer (Abb. 20.17) vor allem die Homogenität des H_0 -Feldes entscheidend, während man bei Breitlinien-NMR-Spektrometern auf hohe zeitliche Konstanz des Feldes achten muß.

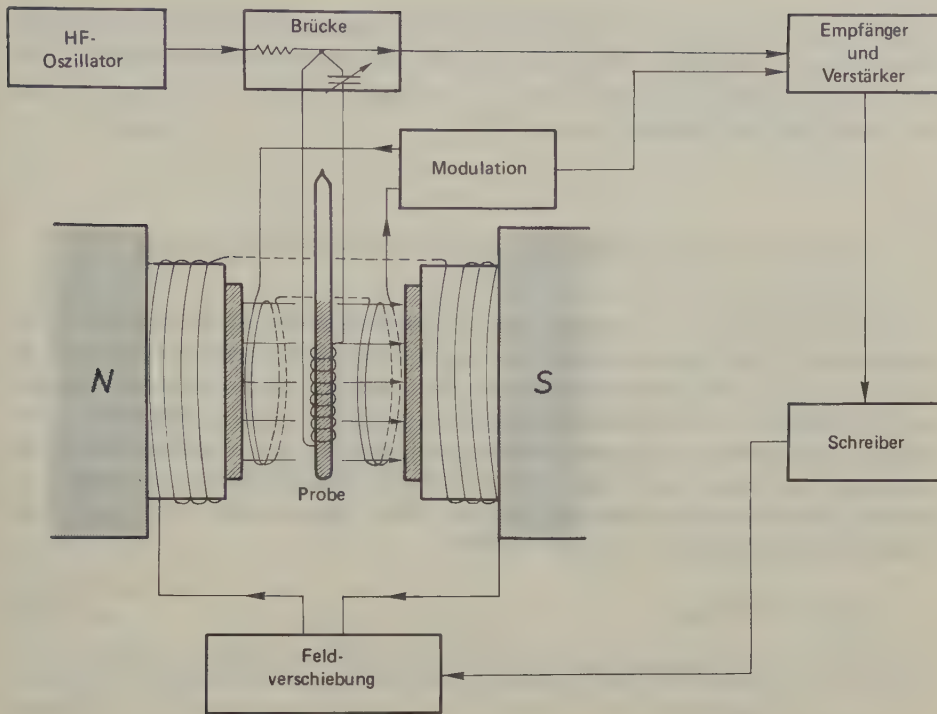


Abb. 20.17 Blockschaltbild eines typischen *NMR*-Spektrometers.

Senkrecht zum H_0 -Feld wird das Hochfrequenz-(HF-)Feld H_1 auf die in einem Glasröhrchen befindliche Probe eingestrahlt; die Brücke wird durch einen Drehkondensator auf null abgeglichen (Stromlosigkeit). Wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist (z. B. durch Variieren des H_0 -Feldes mittels Feldverschiebung), absorbiert die Probe Energie aus dem HF-Feld, und die Brücke wird verstimmt. Diese Änderung leitet man über Empfänger und Verstärker zur Registrierung weiter (Schreiber oder Oszilloskop). Aus meßtechnischen Gründen* moduliert man das H_1 -Feld mit einem zusätzlichen Wechselfeld von etwa 4 kHz. Bei Registrierung des *NMR*-Spektrums mit einem Schreiber ist dessen x-Achse entweder mit der Feldverschiebung gekoppelt (*field sweep*), und die Frequenz wird konstant gehalten, oder man hält das Feld auf einem konstanten Wert und koppelt den Schreibervorschub mit einer Frequenzänderung des Modulationsfeldes (*frequency sweep*), um die Resonanzbedingung zu erfüllen. Eine dritte Methode arbeitet mit zwei voneinander unabhängigen Modulationsfeldern; eines wird mit konstanter Frequenz betrieben, das andere wird in seiner Frequenz verschoben. Man verwendet die variable Modulationsfrequenz einerseits zur Stabilisierung, indem man das Feld-Frequenz-Verhältnis auf dem Resonanzwert einer Standardsubstanz hält und Abweichungen davon zur Regelung des H_0 -Feldes nimmt (die konstante Modulationsfrequenz hat die gleiche Funktion wie oben), andererseits wird diese Frequenz durch Kopplung an den Schreibervorschub geändert und damit wegen des konstanten Feld-Frequenz-Verhältnisses das Feld durchfahren. In diesem Fall spricht man von *field frequency-sweep*. Diese Methode wird wegen der mit ihr erreichbaren hohen Stabilität am häufigsten angewandt.

* Erhöhung der Grundlinienstabilität, Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses und Stabilisierung des Feld-Frequenz-Verhältnisses.

Die handelsüblichen *NMR*-Spektrometer für Protonenresonanz arbeiten bei Frequenzen von 60 MHz, 100 MHz und 220 MHz entsprechend Magnetfeldern von $1,121 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$, $1,868 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$ und $4,11 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$ (letzteres ist nur mit *supraleitenden* Magneten realisierbar).

13. Chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung

Im folgenden sollen am Spektrum des *trans*-Crotonaldehyds die bei der hochauflösenden *NMR*-Spektroskopie wichtigen Meßgrößen erläutert werden. In Abb. 20.18 ist das 100-MHz-Spektrum der Protonen des *trans*-Crotonaldehyds bei nicht optimaler Auflösung gezeigt. Man sieht, daß die Protonen nicht alle bei derselben Feldstärke zur Resonanz kommen; es liegt nahe, die verschiedenen Resonanzlinien den Protonen in den verschiedenen Molekelgruppen zuzuordnen. In der Tat erfahren die Protonen aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung geringfügig verschiedene Felder

$$H_{\text{lok}} = H_0 + H_{\text{sek}} \quad [20.29]$$

wobei das (lokale) Sekundärfeld H_{sek} proportional dem äußeren Feld H_0 ist:

$$H_{\text{sek}} = -\sigma H_0 \quad [20.30]$$

σ nennt man die *Abschirmungskonstante*.

Für ein spezielles Atom, z. B. ein Wasserstoffatom, sind die Unterschiede in seinen σ -Werten charakteristisch für Art und Struktur des Atomverbands, dem es angehört. Die Größe der Abschirmungskonstanten σ wird von folgenden Faktoren bestimmt:

(1) Elektronendichte am Kernort.

Durch ein äußeres Magnetfeld werden in der Elektronenwolke eines Atoms Kreisströme induziert. Diese Ströme erzeugen kleine, entgegengerichtete Felder H_{sek} am Kernort des betrachteten Atoms (Abb. 20.19). Der Beitrag dieser von den Elektronen herrührenden *Abschirmung* σ_{el} zu σ ist positiv und proportional zur Elektronendichte am Kernort.

Das Feld H_{sek} ist kugelsymmetrisch (isotrop), und im flüssigen oder gelösten Zustand bewirkt die stets wechselnde Orientierung der Molekel bezüglich H_0 , daß der Einfluß dieses Sekundärfeldes auf die *Nachbarkerne* innerhalb der Molekel herausgemittelt wird. Somit bleibt die Wirkung von H_{sek} begrenzt auf den Kern, an den die Elektronen gebunden sind.

Diese Elektronendichte wird nun von benachbarten Bindungen und Atomen beeinflusst. So läßt sich am Beispiel der Methylhalogenide der Einfluß der *Elektronegativität* des Substituenten zeigen. Mit zunehmender Elektronegativität der Halogene verringert sich am Ort der Protonen die Elektronendichte;

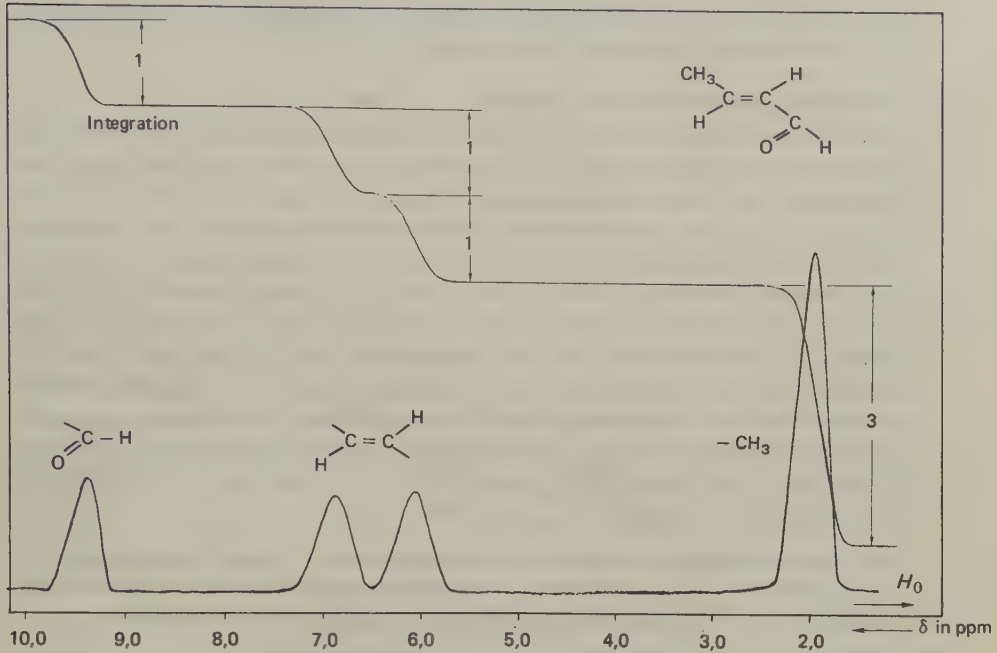


Abb. 20.18 100-MHz-NMR-Spektrum geringer Auflösung des *trans*-Crotonaldehyds (Protonenresonanz). (J. Bestgen und G. Sielaff, Inst. f. Physik. Chem., Universität Köln.)

in gleichem Maße verringert sich die Abschirmung der Methylprotonen. Ebenso reduzieren elektronenaffine Gruppen wie $-\text{O}-$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$ usw. die Abschirmung der benachbarten Protonen.

Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit hängen mit der Wirkung *anisotroper* Magnetfelder zusammen, die von den Elektronen der Nachbargruppen (innerhalb der Molekel) verursacht werden und auf die Elektronendichte am

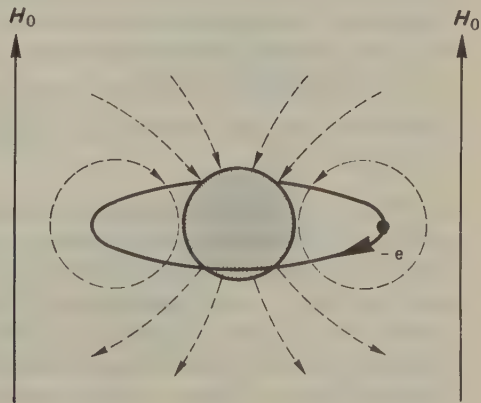


Abb. 20.19 Induzierte Abschirmung eines Protons durch ein Elektron.

betrachteten Kern einwirken. Diese lokalen Zusatzfelder mitteln sich wegen ihres anisotropen Charakters nicht heraus (s. u.).

(2) Anisotrope Zusatzfelder am Kernort.

Dem isotropen Sekundärfeld H_{sek} kann sich ein zweites, wesentlich kleineres anisotropes Sekundärfeld H_{sek}^* überlagern; es wird hervorgerufen durch die Präzession der Bindungselektronen. (Dieses H_{sek}^* hat also denselben Ursprung wie das oben angesprochene anisotrope Feld, nur wird hier seine Wirkung auf den betrachteten Kern nach Durchdringung und Beeinflussung der Elektronenwolke des Kerns – betrachtet.) H_{sek}^* wird besonders groß im Fall von π -Bindungen. In Abb. 20.24 ist am Beispiel der π -Bindung der Aldehydgruppe veranschaulicht, wie das anisotrope Feld H_{sek}^* zustande kommt. Innerhalb des »Doppelkegels« wirkt H_{sek}^* dem H_0 -Feld entgegen; befände sich ein Kern der Molekel in dieser Zone, so erführe er eine Abschirmung. Im ganzen Raum außerhalb des Doppelkegels wirkt H_{sek}^* in Richtung des H_0 -Feldes, und Kerne der Molekel innerhalb dieses Raums werden entschirmt. Diese Beiträge zu σ werden σ_{magn} genannt.

Ändert man die Richtung zwischen der Molekelebene und H_0 , so wird – im Gegensatz zu isotropen Feldern – wegen der Fixierung der π -Bindung an die Molekelebene H_{sek}^* in seinem Betrag geändert, nicht jedoch das Vorzeichen seiner Komponente in H_0 -Richtung.

(3) Einfluß des umgebenden Mediums (gekennzeichnet durch σ_{med}).

Die Abschirmung σ eines Kerns setzt sich additiv aus σ_{el} , σ_{magn} und σ_{med} zusammen. In der Praxis gibt man nicht den absoluten Wert von σ für eine bestimmte Molekelgruppe an, sondern bezieht die Lage der Resonanzstelle auf jene einer Standardsubstanz und spricht von der *chemischen Verschiebung* δ der einzelnen Gruppen bezüglich des Standards:

$$\delta = (\sigma_{\text{st}} - \sigma) \cdot 10^6 = \frac{H_{\text{lok}} - H_{\text{lok}}^{\text{st}}}{H_0} \cdot 10^6 \quad [20.31]$$

δ ist dimensionslos und wird in *ppm* (parts per million) angegeben, da die Größenordnung der Abschirmungsfelder bei 10^{-1} Am^{-1} und die von H_0 bei 10^5 Am^{-1} liegt. Bei Protonenresonanzexperimenten verwendet man als Standard meist das Tetramethylsilan (TMS) und setzt $\delta_{\text{TMS}} = 0 \text{ ppm}^{12}$.

Statt der δ -Skala verwendet man auch oft die τ -Skala, die definiert ist durch $\tau = 10 - \delta$ (in ppm); dann setzt man $\tau_{\text{TMS}} = 10 \text{ ppm}$.

Alle Protonen in Molekelgruppen, die im *NMR*-Spektrum bei schwächeren Feldstärken als TMS zur Resonanz kommen, sind also weniger abgeschirmt als die 12 Methylprotonen des TMS. Die chemischen Verschiebungen lassen sich meist nicht berechnen. In der praktischen *NMR*-Analyse arbeitet man daher mit empirischen Daten, die in Tabellen wie 20.6 zusammengestellt sind.

Das Spektrum des *trans*-Crotonaldehyds (Abb. 20.18) ist leicht zu deuten: Die Resonanz bei $\delta = 9,5 \text{ ppm}$ stammt vom Proton der Aldehydgruppe (Abb. 20.20);

Struktur	δ in ppm
	10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
$-\text{CH}_3$	0 – 4
$\text{CH}_3 - \text{C} \leq$	1 – 2
$\text{CH}_3 - \text{S} -$	2 – 3
$\text{CH}_3 - \text{O} -$	3 – 4
$> \text{CH}_2$	4 – 5
$> \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \leq$	1 – 2
$> \text{C} - \text{CH}_2 - \text{S} -$	2 – 3
$> \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} -$	3 – 4
$= \text{CH}_2$	4 – 5
$> \text{CH}$	5 – 7
$\equiv \text{CH}$	2 – 3
$\geq \text{CH}$	7 – 10
Benzol- derivate	7 – 8

Tab. 20.6 Chemische Verschiebung δ bei Protonenresonanz, bezogen auf $\delta_{\text{TMS}} = 0$
(empirische Wertebereiche für verschiedene Proben)

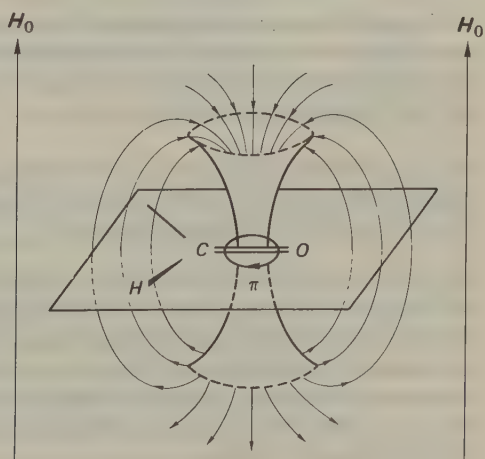


Abb. 20.20 Anisotropes Feld, von der π -Bindung der Aldehydgruppe ausgehend.

die beiden Resonanzen um $\delta = 6,5$ ppm gehören zu den beiden verschiedenen Methinprotonen und die Resonanz bei $\delta = 2,0$ ppm zu den Methylprotonen. Diese Zuordnung wird bestätigt durch Vergleich der Flächen unter den Resonanzsignalen (Integration der Resonanzsignale); sie sind ein Maß für die Stöchiometrie der Protonen in der Molekel, da die Fläche unter jedem Signal proportional zur Anzahl der das Signal hervorrufenden Kerne ist. Dabei werden alle Kerne, die zur selben Resonanzlinie führen, als *äquivalent* bezeichnet.

Man unterscheidet 3 Arten der Äquivalenz:

- (1) Äquivalenz der Kerne bezüglich ihrer chemischen Verschiebung: Kerne dieser Art können sich in völlig verschiedenen chemischen Umgebungen befinden und dennoch gleiche chemische Verschiebung im *NMR*-Spektrum zeigen (siehe auch Tab. 20.5). Diese »zufällige« Äquivalenz kann durch andere Wahl des H_0 -Feldes (da die chemische Verschiebung ja feldabhängig ist) oder durch geeignete Wahl eines Lösemittels aufgehoben werden.
- (2) Äquivalenz der Kerne aufgrund der Molekelsymmetrie: Kerne gleicher Sorte, deren Positionen in der Molekel durch eine Symmetrieoperation (z. B. Spiegelung) ineinander überführt werden können, müssen die gleiche chemische Verschiebung besitzen (z. B. die Protonen in 1,1-Difluorethen in Abb. 20.22 a).
- (3) Magnetische Äquivalenz der Kerne: Diese Art der Äquivalenz wird erst nach Einführung der Spin-Spin-Kopplung der Kerne verständlich und soll weiter unten erklärt werden.

Ausgangspunkt der bisherigen Überlegungen war, daß den Protonen (als Beispiel für jede Art magnetischer Kerne) einer jeden Gruppe der Molekel eine – für sie spezifische – Resonanzlinie im *NMR*-Spektrum zuzuordnen war. Viele Molekelgruppen haben jedoch die Eigenschaft, nicht nur *eine* Resonanzlinie, sondern ein *Multiplett* von Resonanzlinien zu zeigen, das man bei genügend hoher Auflösung des Spektrometers erkennen kann (Abb. 20.18 und Abb. 20.21).

Diese Aufspaltung beruht auf der (indirekten) Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Protonen innerhalb der Molekel: Magnetische Kerne können untereinander Information austauschen, wenn geeignete (magnetische) Träger dieser Information zwischen ihnen vermitteln.

Die direkte Kopplung von magnetischen Kernmomenten (Dipol-Dipol-Kopplung) ist nicht auf einen »Vermittler der Information« angewiesen; sie wirkt direkt über den Raum zwischen den Kernen. Die zwischenmolekulare Kopplung mittelt sich jedoch in Flüssigkeiten und Lösungen durch die Brownsche Bewegung heraus.

Die Vermittlerrolle fällt den Elektronen zu, über die die Kerne aneinander gebunden sind. Die Wechselwirkung wird durch *Polarisation* des magnetischen Moments der Valenzelektronen erreicht.

Bei der Protonenresonanz einer HF-Molekel zum Beispiel versucht ein Fluorkern, den Spin des sich gerade in seiner Nähe befindlichen Elektrons antiparallel zu seiner eigenen Spinorientierung im H_0 -Feld auszurichten. Folglich muß gemäß dem PAULI-Prinzip das zweite Bindungselektron sich antiparallel zum ersten einstellen, und so wird dem Proton die Orientierung des Fluorkernspins mitgeteilt. Der gleiche Mechanismus teilt natürlich auch dem Fluorkern mit, wie der Protonenspin orientiert ist, und man kann tatsächlich von einer Wechselwirkung der Kernspins sprechen.

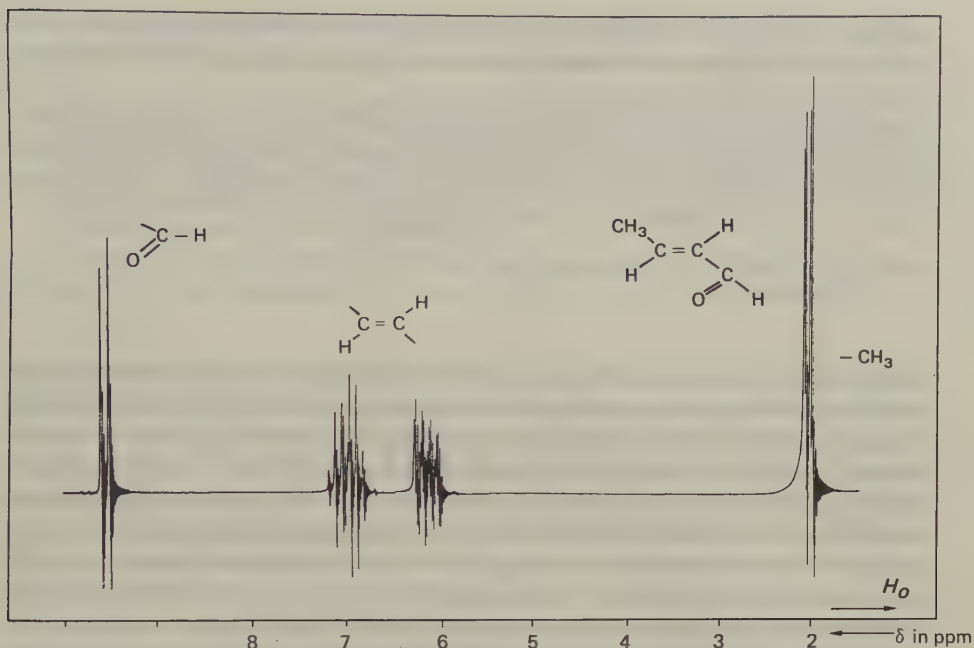


Abb. 20.21 100-MHz-Protonenresonanzspektrum des *trans*-Crotonaldehyds bei hoher Auflösung (J. Bestgen und G. Sielaff, Inst. f. Physik. Chem., Universität Köln).

Bei hoher Auflösung sind an beiden Seiten jedes Resonanzbereiches gedämpfte Nachschwingungen (*wiggles*) zu erkennen: Während \vec{M} nach dem Resonanzeffekt aufgrund der Relaxation mit $\exp(-t/\tau_2)$ in die Ruhelage \vec{M} zurückkehrt, erhöht sich der Wert von H_0 auf $H_0 + dH_0$; entsprechend erhöht sich die Larmorfrequenz von \vec{M} auf $\omega_0 + d\omega_0 = \omega_0 + \gamma dH_0$. Da die Senderfrequenz aber konstant auf ω_0 gehalten wird, treten nun Schwebungen zwischen \vec{M}_y und dem H_1 -Feld mit der Schwebungsfrequenz $(\omega_0 + \gamma dH_0) - \omega_0 = \gamma dH_0$ auf.

Die Polarisierung der Bindungselektronen nimmt mit zunehmender Bindungszahl zwischen den koppelnden Kernen ab und ist nach mehr als drei σ -Bindungen gewöhnlich nicht mehr nachweisbar (der räumliche Abstand hat im allgemeinen keinen Einfluß auf die Spin-Spin-Kopplung). Die Polarisierung ist unabhängig von der zufälligen Orientierung der Molekel zu H_0 und unabhängig von der Stärke von H_0 .

Ein beliebiger Kern, der an einen zweiten Kern mit dem Spin $I = \frac{1}{2}$ gebunden ist, erfährt wegen der zwei Einstellmöglichkeiten dieses Nachbarkerns zwei schwache, aber unterschiedliche lokale sekundäre Zusatzfelder H_{sek} . Er kann also bei den zwei Feldstärken $H_{\text{lok}} \pm H_{\text{sek}}$ zur Resonanz kommen, d. h., sein Spektrum besteht aus zwei Linien (*Dublett*), die symmetrisch zu H_{lok} , dem »Schwerpunkt« des Dubletts liegen. Die Zahl der Linien eines Multipletts bei Kopplung des betrachteten Kerns mit K Gruppen von je n_k ($k = 1, \dots, K$) untereinander äquivalenten Kernen (mit dem Kernspin I_k) ist, analog der Überlegung für ESR-Multipletts, durch [20.27] gegeben. In gleicher Weise sind auch die Gesetzmäßigkeiten der Intensitätsverteilung unter den Linien eines Multipletts von der ESR auf die NMR

übertragbar. Als Maß für die Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkung definiert man die *Spin-Spin-Kopplungskonstante* J , gemessen in Hz; sie kann aus dem Abstand benachbarter Linien bestimmt werden.

Diese einfachen Regeln für *NMR*-Multipletts sind jedoch nur dann anwendbar, wenn das Verhältnis aus dem Betrag der Kopplungskonstanten J_{AB} zwischen zwei koppelnden Gruppen A und B und ihrer relativen chemischen Verschiebung $\Delta\nu_{AB} = |\nu_A - \nu_B|$, gemessen in Hz, sehr klein gegen 1 ist:

$$\frac{|J_{AB}|}{\Delta\nu_{AB}} \ll 1$$

Unter dieser Bedingung spricht man auch von *Spektren 1. Ordnung*. Wenn J und $\Delta\nu$ gleiche Größenordnung annehmen oder J größer als $\Delta\nu$ ist (Spektren höherer Ordnung), weisen die Multipletts im allgemeinen erheblich kompliziertere Strukturen auf, und meist sind die Parameter J und $\Delta\nu$ nicht mehr direkt aus dem Spektrum ablesbar. Die Zahl der Multiplettlinien einer Gruppe *äquivalenter* Kerne wird andererseits dadurch reduziert, daß die Kopplungskonstanten zwischen diesen äquivalenten Kernen selbst keinen Einfluß auf das Spektrum haben.

Bevor nun die Multiplettstrukturen im Spektrum des *trans*-Crotonaldehyds näher erklärt werden, soll zunächst die noch ausstehende Definition der magnetischen Äquivalenz nachgeholt werden: Kerne, die dieselbe chemische Verschiebung haben und die, von einem jeden der mit ihnen koppelnden Kerne aus betrachtet, dieselbe Kopplungskonstante haben, nennt man *magnetisch äquivalent*. In Abb. 20.22a ist diese letzte Bedingung offensichtlich nicht erfüllt, da – von einem jeden der Fluorkerne aus betrachtet – zwei verschiedene Kopplungskonstanten vorhanden sind. In Abb. 20.22b hingegen ist z. B. der in der vertikalen Ebene oben eingezeichnete Fluorkern zu jedem der Protonen mit derselben Kopplungskonstanten J verknüpft (der untere Fluorkern besitzt zu beiden Protonen auch gleiche Kopplungskonstanten J' , die aus Symmetriegründen zudem noch gleich der Kopplungskonstanten J sind).

Eine Nomenklatur der koppelnden Kernspins in einer Molekel (*Spinsystem*) dient

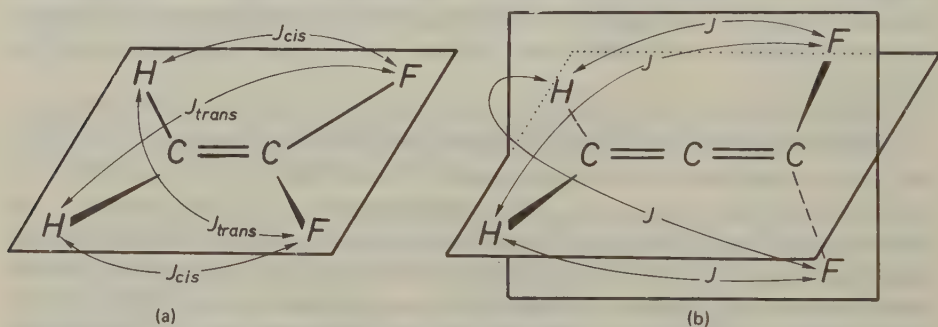


Abb. 20.22 (a) Äquivalenz der Protonen bzw. der Fluorkerne bezüglich der Molekelsymmetrie (keine magnetische Äquivalenz!).

(b) Magnetische Äquivalenz der Protonen (bzw. der Fluorkerne).

dazu, die auftretenden $J/\Delta\nu$ -Verhältnisse, die die allgemeine Struktur und Ordnung des Spektrums charakterisieren, in gekürzter Form anzugeben:

- (1) Nichtäquivalente Kerne werden mit verschiedenen großen Buchstaben bezeichnet; Kerne, die große Unterschiede in ihren chemischen Verschiebungen aufweisen, werden durch Buchstaben bezeichnet, die im Alphabet weit voneinander entfernt sind. Bei kleinen chemischen Verschiebungsunterschieden benutzt man benachbarte Buchstaben.
- (2) Äquivalente Kerne werden mit denselben Buchstaben bezeichnet; ihre Anzahl wird als Index angehängt (in Abb. 20.22b z. B. A_2X_2 , in Abb. 20.22a aber $AA'XX'$).

Die Molekel des *trans*-Crotonaldehyds stellt ein Spinsystem der Art A_3MNX dar (Abb. 20.23). Die drei Methylprotonen sind äquivalent aufgrund der schnellen Rotation der CH_3 -Gruppe um die C–C-Bindung, und ihre Kopplung mit dem Aldehydproton H^X ist klein gegen den Unterschied ihrer chemischen Verschiebungen. Zwischen beiden liegen die Methinprotonen H^M und H^N , die geringe Unterschiede in ihrer chemischen Verschiebung im Verhältnis zu ihrer Kopplung aufweisen. Die Aufgabe der *NMR*-Analyse besteht nun darin, die Parameter $\delta_A, \delta_M, \delta_N, \delta_X$ sowie $J_{AM}, J_{AN}, J_{AX}, J_{MN}, J_{MX}$ und J_{NX} zu bestimmen. Dann lassen sich Aussagen über die räumliche Anordnung der Kerne in der Molekel machen.

Um die *NMR*-Analyse zu vereinfachen, kann man – neben einer günstigen Wahl von Lösemittel und Meßtemperatur – verschiedene Tricks anwenden, z. B.:

(1) *Deuterierung:*

Durch gezielten Austausch eines (oder mehrerer) Protonen in der Molekel mit Deuterium erreicht man, daß – aufgrund der kleineren Larmorfrequenz von 2H gegenüber 1H (Tab. 20.3) – diese Resonanzlinien im Protonenresonanzspektrum verschwinden. Die Struktur des Spinsystems wird zusätzlich vereinfacht, da die Kopplungskonstante J_{HH} zwischen zwei Protonen im Verhältnis der magnetogyrischen Konstanten γ_H/γ_D (Faktor 6,5) zu J_{HD} reduziert wird (es gilt allgemein: $J_{AB} \sim \gamma_A\gamma_B$). Andererseits werden die hier interessierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Molekel durch Deuterierung nicht wesentlich verändert, so daß die Strukturaussagen der *NMR* über deuterierte Molekeln auf die nichtdeuterierte Molekel übertragen werden können.

(2) *Übergang zu höheren Resonanzfrequenzen:*

Je höher die Resonanzfrequenz ν_0 (und damit H_0) gewählt wird, um so mehr vereinfacht sich wegen der Abnahme des Verhältnisses $J/\Delta\nu$ die Analyse des Spektrums.

(3) *Spinentkopplung durch Doppelresonanz:*

Die Methode der Doppelresonanz ermöglicht die Aufhebung der Spinkopplung eines Korns (oder einer Kerngruppe) mit der Umgebung durch Bestrahlung dieses Korns mit einem zusätzlichen, starken Hochfrequenzfeld H_2 : Der bestrahlte Kern oszilliert dann schnell zwischen seinen Einstellmöglichkeiten und ist für seine Umgebung gleich oft parallel und antiparallel zu H_0 , wodurch sich alle Spinwechselwirkungen dieses Korns herausmitteln*.

* Eine andere, detailliertere Erklärung ist in dem Buch von J. W. EMSLEY, J. FEENEY u. L. H. SUTCLIFF, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1966, Vol. 1, S. 38 ff., zu finden.

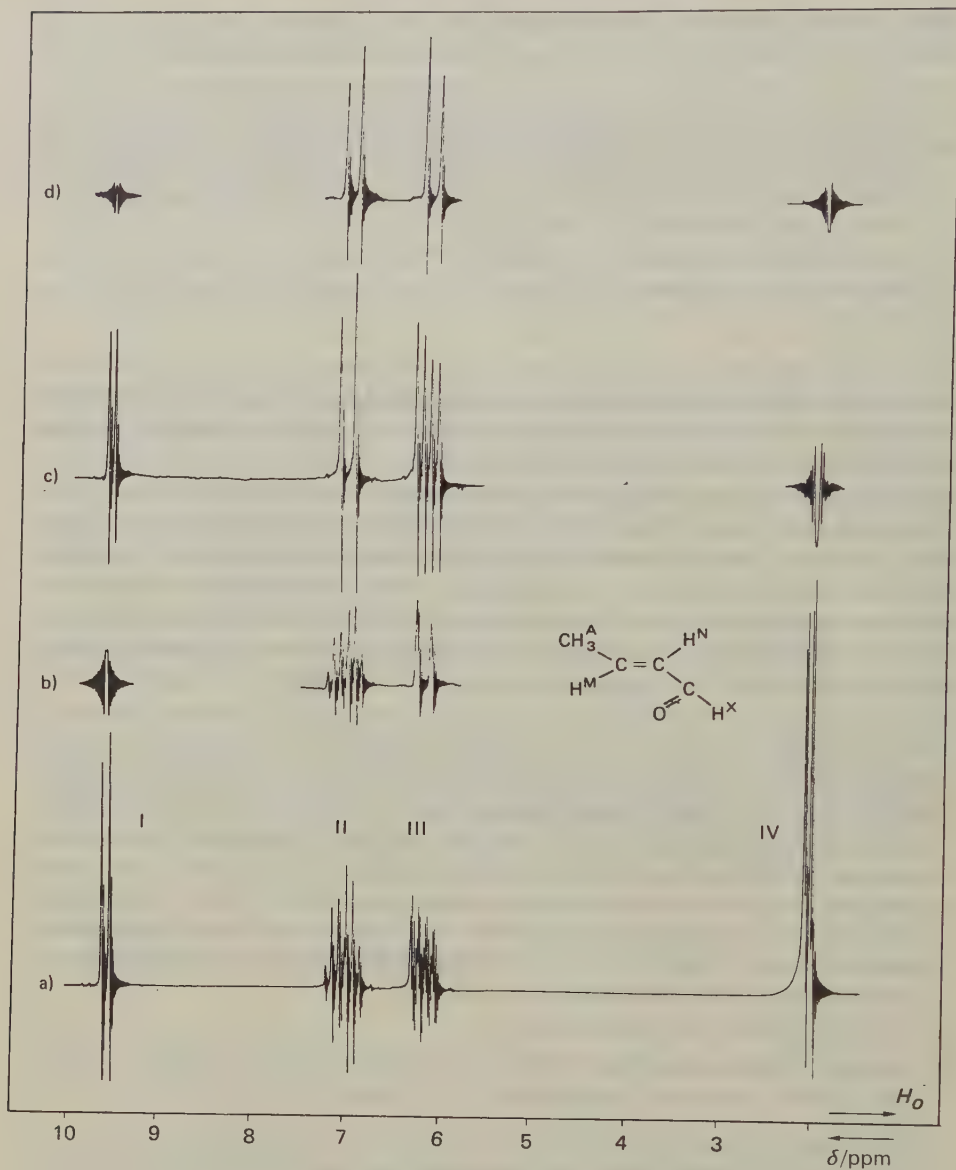


Abb. 20.23 100-MHz-Protonenresonanzspektrum des *trans*-Crotonaldehyds (bei hoher Auflösung). a) Normalspektrum; b) Methinprotonen, vom Aldehydproton entkoppelt; c) Methinprotonen, von den Methylprotonen entkoppelt; d) Methinprotonen, von Aldehyd- und Methylprotonen entkoppelt (Tripelresonanz). (J. Bestgen und G. Sielaff, Inst. f. Physik. Chemie, Universität Köln.)

Abb.	Spinkopplungen	Teilspektren	Interpretation
0.27 a		I Dublett II Oktuplett* III vier Quartetts* IV Quartett*	$I \leftrightarrow \text{CHO}$ $IV \leftrightarrow \text{CH}_3$ Zuordnung gemäß den chemischen Verschiebungen
0.27 b		I wird bestrahlt II unverändert III zwei Quartetts* IV unverändert**	$J_{II\text{III}} = 0$ $J_{II\text{III}} \neq 0$, da Vereinfachung bei Aufhebung dieser Kopplung $J_{II\text{III}} \neq 0$, da Aufspaltung in zwei Liniengruppen $J_{III\text{IV}} \neq 0$, da Quartettaufspaltung nur durch CH3 möglich $J_{I\text{IV}} = 0 \leftrightarrow J_{\text{AX}} = 0 \text{ Hz}$
0.27 c		I unverändert II Dublett III Quartett IV wird bestrahlt	$J_{I\text{IV}} = 0 \leftrightarrow J_{\text{AX}} = 0 \text{ Hz}$ $J_{II\text{III}} \neq 0$, da nur zwei Linien $J_{II\text{IV}} \neq 0$, da Vereinfachung bei Aufhebung dieser Kopplung $J_{III} = 0$, da nur zwei Linien $J_{II\text{III}} \neq 0$ $J_{I\text{III}} \neq 0$ } damit Aufspaltung in vier Linien möglich wird
0.27 d		I wird bestrahlt II Dublett III Dublett IV wird bestrahlt	$J_{II\text{III}} \neq 0 \leftrightarrow$ typisches MN-Quartett; daraus sind δ_{M} , δ_{N} und J_{MN} (= 15,5 Hz) leicht berechenbar

* Im gespreizten Spektrum in Abb. 20.28 b erkennbar

** Hier nicht registriert

Abb. 20.24a Strukturaufklärung der Multipletts des *trans*-Crotonaldehydspektrums.

Strahlt man zwei zusätzliche Hochfrequenzfelder H_2 und H_3 ein (*Tripelresonanz*), so lassen sich zwei nichtäquivalente Kerne (oder Kerngruppen) von ihrer Umgebung entkoppeln, und das Spektrum wird weiter vereinfacht.

Von dieser Spin-entkopplung wird im folgenden Gebrauch gemacht, um das Spektrum des *trans*-Crotonaldehyds zu vereinfachen; Abb. 20.23a zeigt noch einmal das bei Raumtemperatur aufgenommene Protonenresonanzspektrum. In den Teilspektren b und c wurden jeweils einmal die CHO-Gruppe (I) und die CH₃-Gruppe

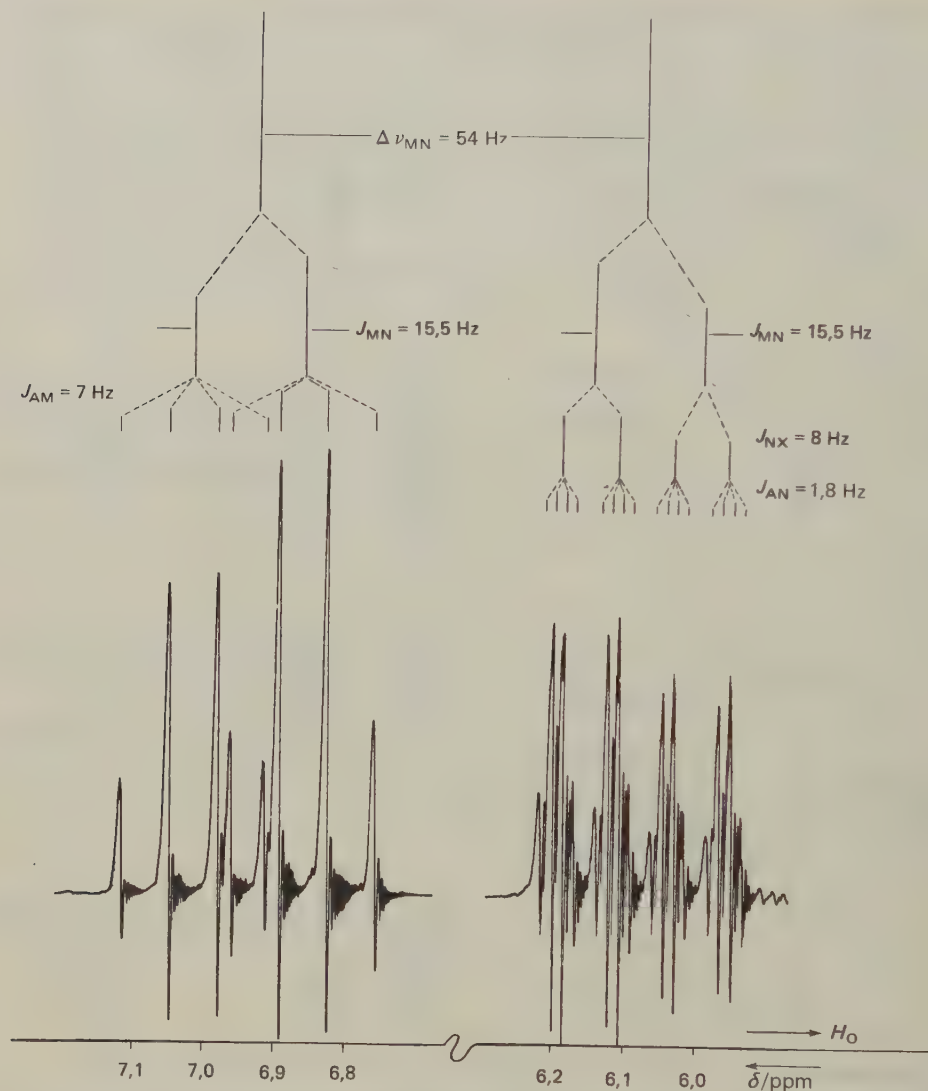
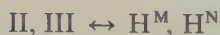


Abb. 20.24b Gespreizte Methinresonanzen und ihr Strichspektrum zur Bestimmung der Koppelungskonstanten. (J. Bestgen und G. Sielaff, Inst. f. Physik. Chemie, Universität Köln.)

(IV) mit dem Entkopplungsfeld H_2 bzw. H_3 bestrahlt und die Methinresonanzen (II und III) betrachtet. Man sieht, daß die Aldehydgruppe mit dem Methinproton (III) bei $\delta = 6,2$ ppm gekoppelt gewesen sein muß, da sich die Linienzahl des ursprünglichen Multipletts erheblich verringerte, während die des zweiten Methinprotons (II) unverändert bleibt; andererseits wird bei Bestrahlung der Methylgruppe die Methingruppe (II) bei $\delta = 7,0$ ppm zu einem Dublett und die Methin-

gruppe (III) zu einem Quartett vereinfacht. In Abb. 20.23d ist eine Tripletresonanz durchgeführt. Die Methyl- und die Aldehydgruppe werden gleichzeitig mit je einem Entkopplungsfeld bestrahlt, und es verbleibt nur die Kopplung zwischen den beiden Methinprotonen. In Abb. 20.24 ist eine Auswertung der Teilspektren gegeben. Um die noch ausstehende Zuordnung



zu treffen, müssen die Größen der Kopplungskonstanten in Beziehung gesetzt werden zu den Bindungszahlen zwischen den jeweiligen Substituenten. Die Auswertung ergibt: $\text{II} \leftrightarrow \text{H}^{\text{M}}$ und $\text{III} \leftrightarrow \text{H}^{\text{N}}$ (Tab. 20.7).

Die Größe der Kopplungskonstanten J_{MN} von 15,5 Hz ist, wie aus Tab. 20.8 entnehmbar, charakteristisch für die *trans*-Stellung der Methinprotonen. Bereits an diesem Beispiel ist zu erkennen, daß die NMR-Spektroskopie Konfigurationsausagen gestattet. In manchen Fällen sind auch Konformationsanalysen möglich; ein Beispiel hierfür ist im unteren Teil der Tab. 20.8 gegeben (KARPLUS-Kurve für vicinale HC–CH-Kopplung).

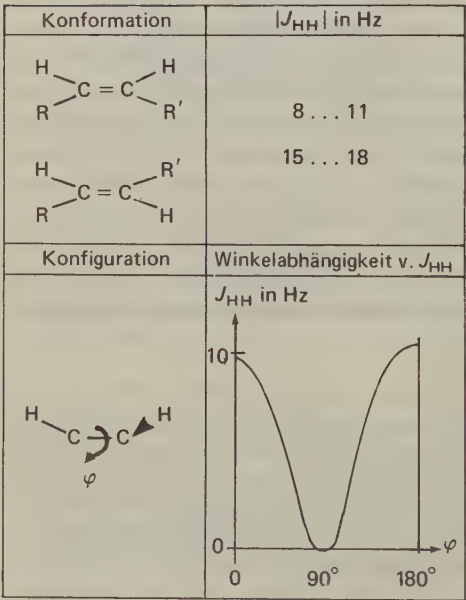
14. Austauschphänomene

Wie oben gezeigt, kann durch den schnellen Wechsel eines Kerns zwischen seinen Einstellmöglichkeiten im H_0 -Feld seine Spinwechselwirkung mit der innermolekularen Umgebung aufgehoben werden. Der gleiche Effekt wird aber auch erreicht, wenn Kerne einen chemischen Austausch zwischen zwei Molekeln oder auch innerhalb einer Molekel erfahren. Als Beispiele für dieses Phänomen sind in Abb. 20.25 drei Spektren des Ethanol's unter verschiedenen Meßbedingungen gezeigt. Im Spektrum des reinen Ethanol's (99,5%) verursacht die OH-Gruppe eine Tripletstruktur, die offensichtlich durch die Kopplung der OH-Protonen mit den CH_2 -Protonen verursacht wird. Die Aufspaltung verschwindet, wenn man entweder eine geringe Menge einer Säure zugibt (z.B. HCl, Teil b) oder wenn man die Meßtemperatur erhöht (Teil c). In beiden Fällen ist die vorher »fixierte« Position des OH-Protons durch raschen Austausch aufgehoben worden.

Wenn die mittlere Verweilzeit der OH-Protonen in ihren jeweiligen Positionen lang ist gegen die Relaxationszeiten, erfahren die OH-Protonen entsprechend den drei verschiedenen lokalen Feldern, die die CH_2 -Protonen aufgrund ihrer drei möglichen Spinanordnungen hervorrufen, eine Triplettaufspaltung im Spektrum. Wenn aber die mittlere Verweilzeit kurz ist, ändert sich der OH-Spinzustand für eine Molekel so rasch, daß die Kopplung zwischen OH und CH_2 zu null gemittelt wird und ein Singulett entsteht. Die durch den Austauschvorgang bedingte Änderung der chemischen Umgebung des OH-Protons ruft auch eine Änderung der chemischen Verschiebung hervor (Abb. 20.25).

Kopplungskonstanten	Alternative Zuordnungen			
	II ↔ H ^N und III ↔ H ^M		II ↔ H ^M und III ↔ H ^N	
$J_{\text{III}} = 0 \text{ Hz}$	nicht wahrscheinlich, da hier Kopplung nur über 3 Bindungen		sehr wahrscheinlich, da hier Kopplung über 4 Bindungen	
$ J_{\text{I III}} = 8 \text{ Hz}$				
	nicht wahrscheinlich, da hier Kopplung über 4 Bindungen		sehr wahrscheinlich, da hier Kopplung über 3 Bindungen	
$ J_{\text{IV II}} = 7 \text{ Hz}$	nicht wahrscheinlich, da 4 Bindungen		sehr wahrscheinlich, da nur 3 Bindungen	
$ J_{\text{IV III}} = 1,8 \text{ Hz}$				
	nicht wahrscheinlich, da nur 3 Bindungen		sehr wahrscheinlich, da 4 Bindungen	

Tab. 20.7 Zuordnung der Resonanzen II, III zu H^M, H^N (s. Abb. 20.23).



Tab. 20.8 Strukturanalyse am Beispiel vicinaler H – H-Kopplung.

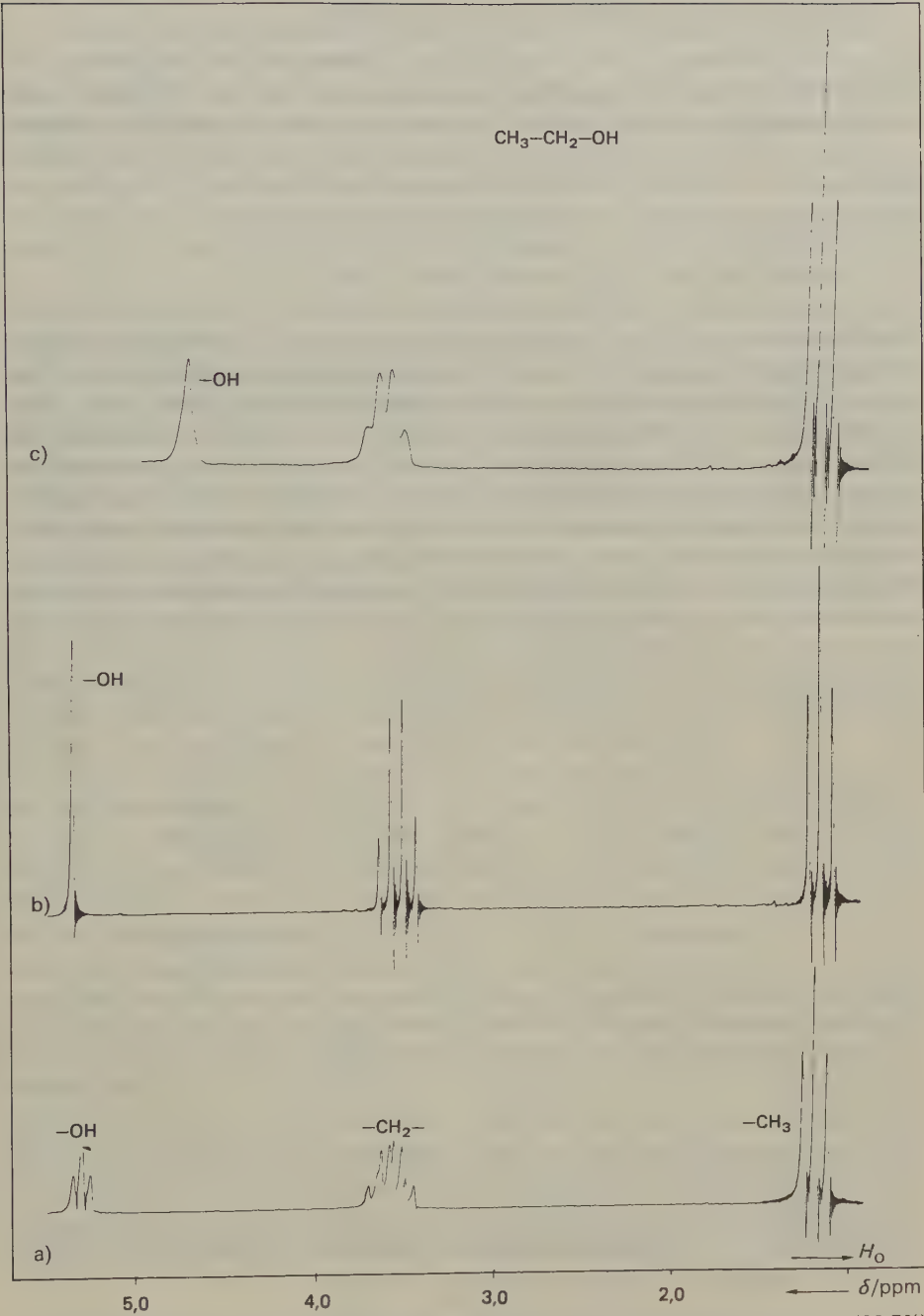


Abb. 20.25 100-MHz-Protonenresonanzspektrum des Ethanols. a) Reines Ethanol (99,5%) bei Raumtemperatur; b) nach Zugabe einer Spur von HCl; c) bei einer Meßtemperatur von 70°C. (J. Bestgen und G. Sielaff, Inst. f. Physik. Chemie, Universität Köln.)

15. Mikrostrukturanalyse von Polymeren

Die *NMR*-Spektroskopie wurde seit Beginn der 60er Jahre sehr erfolgreich auch zur Erforschung der Kettenstruktur von Makromolekeln angewandt. Am Beispiel des Polyvinylchlorids (PVC) soll im folgenden eine solche Analyse durchgeführt werden.

Radikalisch hergestelltes PVC hat Kopf-Schwanz-Struktur:



Jede Monomereinheit besitzt ein pseudoasymmetrisches Zentrum, das entweder in *meso*- oder in *racemischer* Konfiguration mit dem pseudoasymmetrischen Zentrum der benachbarten Monomereinheit verknüpft sein kann (Abb. 20.26); da es sich hierbei um zwei Monomerbausteine handelt, spricht man von *Diaden*. Betrachtet man drei Monomereinheiten (*Triaden*), so können die Verknüpfungen *mm*, *mr*, *rm** und *rr* auftreten (Abb. 20.26). Die Protonen in den zentralen Einheiten verschiedener Sequenzen befinden sich in unterschiedlichen molekularen Umgebungen und sind damit auch verschiedenartig magnetisch abgeschirmt. Man kann erwarten, daß die zugehörigen Resonanzlinien voneinander getrennt im *NMR*-Spektrum erscheinen. Auf diese Weise können also charakteristische

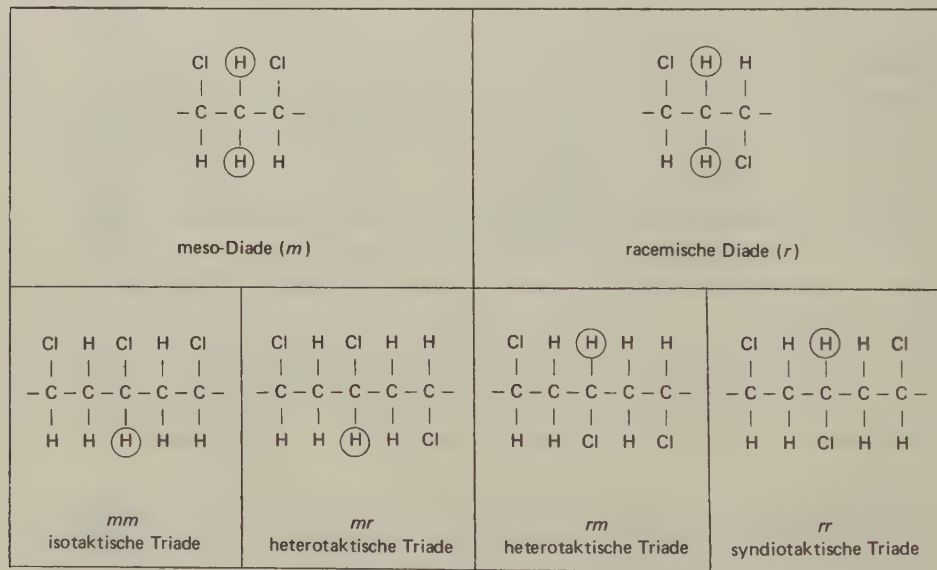


Abb. 20.26 Konfigurative Sequenzen (Projektion in die Ebene).

* Die beiden heterotaktischen Verknüpfungen *mr* und *rm* sind nur unterschiedliche »Lesearten« ein und derselben Struktur und zeigen daher das gleiche *NMR*-Spektrum.

Monomerfolgen als Strukturelemente der Kette bestimmt werden. Die normierten Intensitäten ihrer Resonanzlinien entsprechen den relativen Konzentrationen der zugehörigen Monomerfolgen. Dabei hängt es vom chemischen Aufbau der Monomereinheit und insbesondere von der Auflösung des verwendeten Spektrometers ab, welche Sequenzlängen tatsächlich noch getrennt erfaßt werden können.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den Spektren von Polymeren in Lösung und den Spektren von niedermolekularen Verbindungen ist die relativ große Linienbreite der Polymerresonanzen. Polymerlösungen (für *NMR* z. B. 20 mg/0,4 ml) sind viskos. Dies bedingt eine Linienverbreiterung, da die relativ langsamen Segmentalbewegungen der Polymerketten die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht restlos herausmitteln. Die Viskosität nimmt bei höherer Temperatur rasch ab; man arbeitet daher häufig (unter Verwendung hochsiedender Lösemittel) bei 100 ... 200 °C und erhält dann schmalere Linien und höhere Auflösung.

Das 100-MHz-Protonenresonanzspektrum des PVC, gelöst in *o*-Dichlorbenzol und gemessen bei 140 °C, ist in Abb. 20.27 a wiedergegeben. Es besteht aus zwei Multipletts; das bei $\delta = 4,5$ ppm ist nach Tab. 20.6 und aufgrund des Intensitätsverhältnisses der Resonanzen den Methinprotonen zuzuordnen, das bei $\delta = 2,1$ ppm den Methylenprotonen. Die komplizierte Struktur der Multipletts hat – neben der erwähnten »natürlichen« Breite jeder Polymerresonanzlinie – zwei weitere Ursachen: Die konfigurativen unterscheidbaren Sequenzen führen zu verschiedenen chemischen Verschiebungen, und die Spin-Spin-Kopplung spaltet jede dieser Linien in ein Multiplett auf. Es entsteht eine Vielzahl von Linien, die nicht mehr getrennt registriert werden können. Man muß dann zu den oben erwähnten Tricks greifen, um ein solches Spektrum zu analysieren.

Hier wurde wieder die Methode der Spin-Entkopplung gewählt (Abb. 20.27 b). Die Entkopplung der Methinprotonen von den je vier benachbarten Methylenprotonen vereinfacht das Multiplett erheblich; es verbleiben drei recht gut aufgelöste Resonanzlinien. Diese »Aufspaltung« ist nun offensichtlich durch die konfigurativen Sequenzen *rr*, *mr + rm* und *mm** bedingt, in deren Zentrum sich die Methinprotonen befinden (Abb. 20.26).

Die Breiten dieser drei Resonanzlinien sind nicht ausschließlich auf die Viskosität zurückzuführen. Man muß beachten, daß auch die übernächsten Monomereinheiten diese Resonanzen noch beeinflussen können (Pentadeneinflüsse). Diese sind jedoch bei der hier erreichten Auflösung nicht getrennt von der Triadenaufspaltung erkennbar, bedingen aber zum Teil die Linienverbreiterung.

Die Zuordnung dieser Triaden zu den Resonanzlinien erreicht man durch Vergleich mit Spektren niedermolekularer Modellsubstanzen bekannter Konfiguration (2,4-Dichlorpentan oder 2,4,6-Trichlorheptan) oder durch gezielte Deuterierung des PVC. So folgt, daß das zentrale Methinproton in der syndiotaktischen Triade (*rr*) am stärksten entschirmt und in der isotaktischen Triade (*mm*) am

* Aus Symmetriegründen können Methinprotonenresonanzen nur in Triaden und höheren ungeradzahlig Sequenzen untersucht werden, die Methylenprotonen nur in Diaden und höheren geradzahlig Sequenzen.

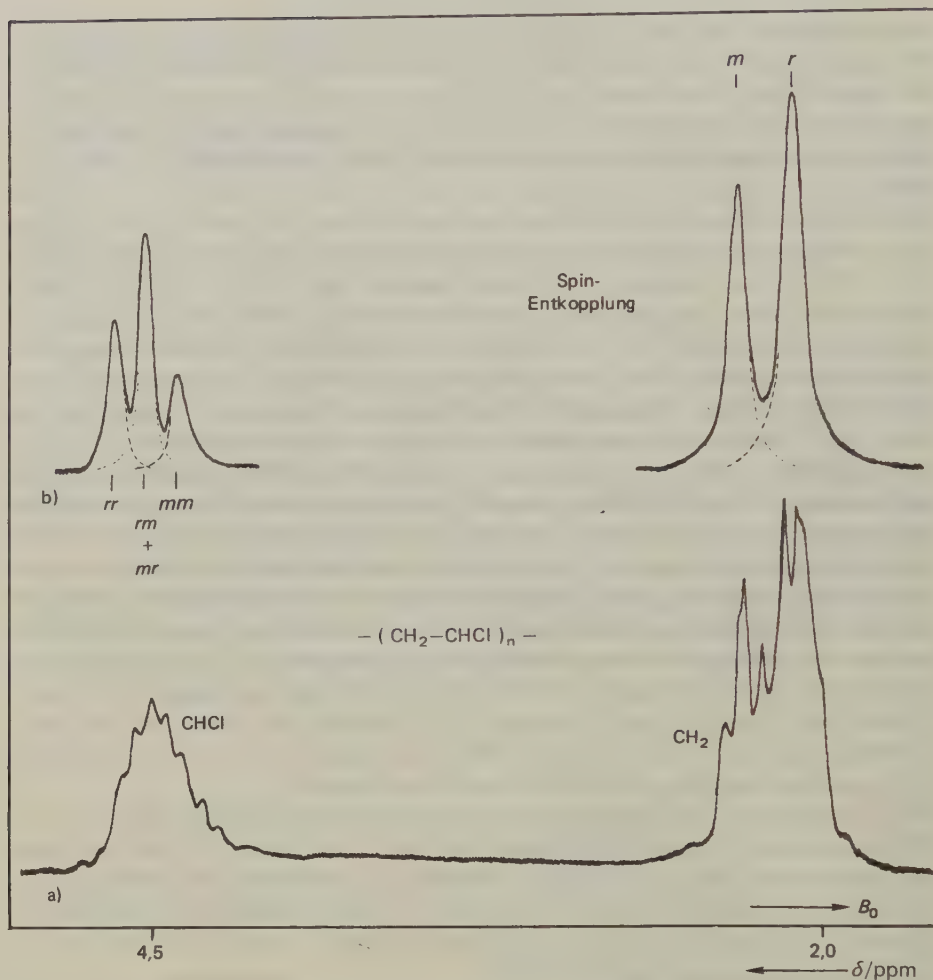


Abb. 20.27 100-MHz-Protonenresonanzspektrum des PVC (strahlenchemisch in Substanz bei -10°C polymerisiert) bei 140°C in Dichlorbenzol. (a) Normalspektrum; (b) Methin-Methylen-Entkopplung. (J. Bestgen und G. Sielaff, Inst. f. Physik. Chem., Universität Köln.)

stärksten abgeschirmt ist; die Resonanz der Methinprotonen beider (magnetisch nicht unterscheidbaren) heterotaktischen Triaden (*rm* und *mr*) muß zwischen diesen liegen. Entkoppelt man die Methylenprotonen von den beiden benachbarten Methinprotonen, so vereinfacht sich ihr Spektrum zu zwei Linien (Abb. 20.27b). Sie sind analog den obigen Überlegungen den zwei möglichen Diaden *m* und *r* zuzuordnen.

Zur quantitativen Auswertung des Spektrums muß man zunächst die sich überlagernden Kurven in Abb. 20.27b trennen. Dann erhält man die relativen Konzentrationen (oder Auftretswahrscheinlichkeiten *P*) der Diaden und Triaden:

$$\begin{aligned} P(m) &= 0,42 \\ P(r) &= 0,58 \\ P(mm) &= 0,19 \\ P(mr + rm) &= 0,46 \\ P(rr) &= 0,35 \end{aligned}$$

Zwischen diesen Größen müssen folgende Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned} P(m) &= \frac{1}{2} P(mr + rm) + P(mm) \\ P(r) &= \frac{1}{2} P(mr + rm) + P(rr) \\ P(m) + P(r) &= 1 \end{aligned} \qquad [20.32]$$

Die Auftretswahrscheinlichkeiten für Triaden und längere Sequenzen sind davon abhängig, nach welchen statistischen Gesetzen die Polymerisation abgelaufen ist. Im einfachsten Fall ist die Konfiguration einer sich bildenden Verknüpfung unabhängig von der Konfiguration der vorhergehenden Verknüpfung (MARKOV-Statistik 0. Ordnung oder BERNOULLI-Statistik). Dann gilt:

$$\begin{aligned} P(mm) &= P^2(m) \\ P(mr + rm) &= 2 P(m) P(r) \\ P(rr) &= P^2(r) \end{aligned} \qquad [20.33]$$

Es genügt also die Kenntnis von $P(m)$ – oder $P(r)$ –, um die Konfiguration längerer Sequenzen berechnen zu können. Setzt man den gemessenen Wert $P(m) = 0,42$ in diese Gleichungen ein, so erhält man die in Tab. 20.9 gegebenen Vergleichswerte.

	Gemessene Wahr- scheinlichkeiten	Nach Markov-Statistik 0. Ordnung berechnete Wahrscheinlichkeiten
$P(mm)$	0,19	0,18
$P(mr + rm)$	0,46	0,48
$P(rr)$	0,35	0,34

Tab. 20.9 Vergleich der gemessenen mit den nach der Markov-Statistik 0. Ordnung berechneten Triadenwahrscheinlichkeiten.

Man sieht, daß nur geringfügige Abweichungen zwischen den wahren Triadenhäufigkeiten und den nach der Markov-Statistik 0. Ordnung vorhergesagten bestehen.

21. Kapitel

Der feste Zustand

*Textbooks & Heaven only are Ideal
Solidity is an imperfect state.
Within the cracked and dislocated Real
Nonstoichiometric crystals dominate.
Stray Atoms sully and precipitate;
Strange holes, excitons, wander loose; because
of Dangling Bonds, a chemical Substrate
Corrodes and catalyzes – surface Flaws
Help Epitaxial Growth to fix adsorptive claws.*

JOHN UPDIKE

(*The Dance of the Solids*, 1968)

Kristalle sind von ebenen Flächen umgrenzt. Die Wissenschaft der Kristallographie begann mit den ersten quantitativen Messungen an diesen Kristallflächen und mit der Erforschung der Beziehungen unter diesen Flächen. Im Jahre 1669 bestimmte NIELS STENSEN, Professor der Anatomie an der Universität Kopenhagen, die Winkel zwischen den Kristallflächen des Quarzes. Er fand, daß die entsprechenden Winkel in Kristallen gleicher Art stets gleich waren. Nach der Erfindung des Kontaktgoniometers im Jahre 1780 wurde diese Beobachtung systematisch auch bei einer großen Zahl anderer Kristalle überprüft und als korrekt befunden; die Konstanz der Flächenwinkel in Kristallen hat man den *Ersten Hauptsatz der Kristallographie* genannt.

Wenn wir irgendwelche Stoffe aus ihrer Lösung oder ihrer Schmelze ungestört kristallisieren lassen, bilden sie unter gegebenen Bedingungen stets dieselbe Kristallform; diese ist zugleich ein Bild der räumlichen Anordnung der Bausteine des Kristalls (Molekeln, Ionen oder Atome). Die Kristallisation geschieht spontan und – mindestens bei niedermolekularen Substanzen – innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches. Auch bei Abkühlung in die Nähe des absoluten Nullpunktes geht die Materie dann in keinen anderen Zustand mehr über; ein vollkommener Einkristall stellt also unter gegebenen Bedingungen den Zustand mit der niedrigsten Energie dar.

Der Nachweis der Kristallinität ist das Kriterium für das Vorliegen eines Stoffes im festen Zustand; *fest* und *kristallin* sind daher synonym. Da die Unnachgiebigkeit und Formbeständigkeit fester Körper den Sinnen unmittelbar zugänglich ist, bezeichnen wir allerdings oft auch solche Stoffe als fest, bei denen der innere Ordnungszustand nicht ohne weiteres definierbar ist (Gläser, Kunststoffe, Keramik usw.).

1. Wachstum und Form der Kristalle

Ein Kristall wächst, indem sich Molekeln, Ionen oder Atome aus der Lösung oder Schmelze des Materials auf den Kristallflächen absetzen. Im atomaren Maßstab gesehen, geschieht diese Anlagerung unvorstellbar schnell; Kinetik und Mechanismus des Kristallisationsvorganges sind Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen*.

Da das Dickenwachstum eines Kristalls an allen Flächen gleichmäßig geschehen muß, die Flächenzunahme bei Kristallen mit unterschiedlich großen Flächen je-



Abb. 21.1 Sechs typische Formen hexagonaler Schneekristalle. Derartige Formen bilden sich in verschiedenen Höhen der Atmosphäre, wobei die Lufttemperatur der wichtigste Faktor für die Art des Kristallwachstums ist. [Nach einer Zeichnung von H. Wimmer in *Natural History* 71 (1962) 24.]

* Siehe z.B. R. REICH und M. KAHLWEIT, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 66–74;
S. HAUSSÜHL, *N. Jb. Miner. Abb.* 101 (1964) 343–366.

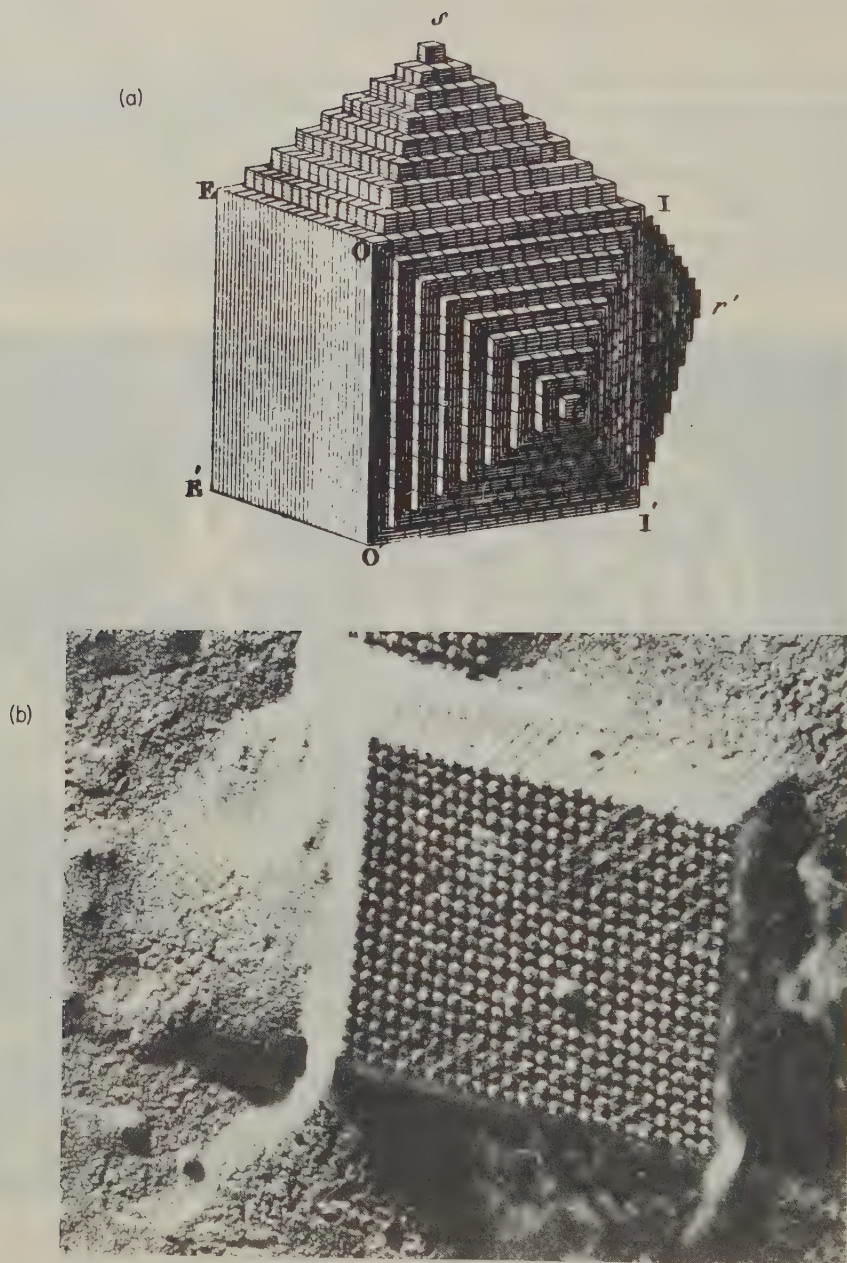


Abb. 21.2 (a) Modell einer von René Haüy vorgeschlagenen Kristallstruktur (*Traite élémentaire de Physique*, Vol. 1, Imprimerie de Delance et Leseur, Paris 1803); (b) Rhombischer Kristall des Tabakmosaikvirus, der eine besonders hohe molekulare Ordnung demonstriert; Vergrößerung: 42 000fach. (Nach Ralph W. G. Wyckoff und L. W. Labaw, National Institutes of Health, Bethesda, Md., USA.)

doch mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt, muß die Materialanlagerung an den verschiedenen Flächen bestimmten quantitativen Gesetzen gehorchen. Eine veränderte Anlagerungsgeschwindigkeit kann die Form, oder den *Habitus*, eines Kristalls völlig ändern. Einen großen Einfluß auf den Mechanismus der Ablagerung hat das Medium, aus dem sich der Kristall bildet. So scheidet sich Natriumchlorid aus wäßriger Lösung in Form von Würfeln ab; wenn die Lösung außerdem noch 15% Harnstoff enthält, bildet es Oktaeder. Offensichtlich unterscheiden sich verschiedene Kristallflächen auch in der Oberflächenenergie; ein zugesetzter dritter Stoff wird daher unterschiedlich adsorbiert und beeinflußt so das Flächenwachstum.

Zu den schönsten Kristallen zählen die, welche durch das *dendritische Wachstum* entstehen. Die Schneekristalle in Abb. 21.1 zeigen alle die Symmetrie des gewöhnlichen Eises, jedoch mit den mannigfaltigsten Variationen des hexagonalen Systems. Bei einem solchen dendritischen Wachstum ist eine bestimmte kristallographische Achse zugleich die Hauptachse jedes wachsenden Zweiges; an den Spitzen solcher Dendrite läßt sich die Kristallisationswärme am raschesten abführen*.

Schon im Jahre 1665 kam ROBERT HOOKE aufgrund seiner Überlegungen zu dem Schluß, daß die regelmäßige Form der Kristalle eine Konsequenz der regelmäßigen Packung kleinster kugelförmiger Teilchen sei.

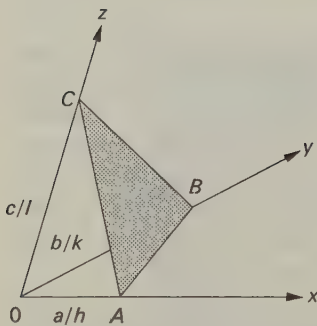
... So I think, had I time and opportunity, I could make probable that all these regular Figures that are so conspicuously various and curious, and do so adorn and beautify such multitudes of bodies ... arise only from three or four several positions or postures of Globular particles ... And this I have ad oculum demonstrated with a company of bullets, and some few other very simple bodies, so that there was not any regular Figure, which I have hitherto met withal ... that I could not with the composition of bullets or globules, and one or two other bodies, imitate, and even almost by shaking them together.

In einer Weiterentwicklung der Gedanken von HOOKE stellt RENÉ JUST HAÜY, Professor der Humanwissenschaften an der Universität Paris, die Vermutung auf, daß die regelmäßige äußere Form der Kristalle das Ergebnis einer regelmäßigen inneren Anordnung kleiner Würfel oder Polyeder sei, welche er die *molécules intégrantes* des jeweiligen kristallinen Stoffes nannte. Abb. 21.2a zeigt ein von Haüy gezeichnetes Modell einer Kristallstruktur, Abb. 21.2b die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls des Tabakmosaikvirus. Das Modell von Haüy ließ sich also, wenngleich an einem Kristall aus extrem großen Molekeln, durch direkte Beobachtung bestätigen.

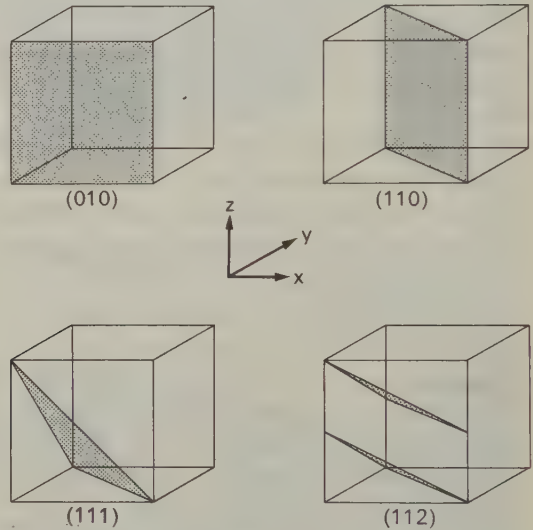
* BRUCE CHALMERS, in *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley, New York 1958.

2. Kristallebenen und ihre Orientierung

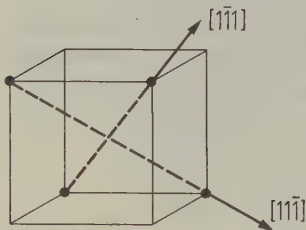
Kristallflächen und Ebenen innerhalb eines Kristalls können durch einen Satz von drei nicht koplanaren Achsen charakterisiert werden, die sich in *einem* Punkt treffen. Abb. 21.3a zeigt drei Achsen x , y und z , die durch die Ebene ABC so geschnitten werden, daß die Abschnitte OA , OB und OC entstehen. Wenn wir a , b und c als Längeneinheiten auf den Achsen x , y und z wählen, können wir die Länge der Abschnitte durch die Brüche OA/a , OB/b und OC/c ausdrücken. Die Reziprokwerte dieser Strecken sind dann a/OA , b/OB und c/OC . Es hat sich nun gezeigt, daß sich stets ein Satz von Achsen finden läßt, bei dem die Reziprokwerte der durch die Kristallflächen verursachten Achsenabschnitte kleine ganze Zahlen sind.



(a) Kristallachsen x , y und z , die durch eine Kristallfläche geschnitten werden.



(b) Millersche Indizes der Ebenen in einem kubischen Gitter.



(c) Beispiel für die Notierung von Richtungen in einer Kristallstruktur.

Abb. 21.3 Ebenen in Kristallen werden durch die Reziprokwerte der Achsenabschnitte festgelegt, welche durch die Schnittpunkte zwischen den Ebenen und bestimmten Kristallachsen entstehen. *Richtungen* in Kristallen werden durch die jeweilige Komponente des Vektors in Richtung einer bestimmten Kristallachse festgelegt.

Wenn wir diese kleinen ganzen Zahlen mit h, k, l bezeichnen, gilt

$$\frac{a}{OA} = h, \quad \frac{b}{OB} = k, \quad \frac{c}{OC} = l$$

Diese Formulierung ist gleichbedeutend mit dem *Gesetz der rationalen Achsenabschnitte*, das zuerst von HAÜY ausgesprochen wurde. Es besagt für unser Beispiel, daß die Achsenabschnitte, die zur schraffierten Pyramidenfläche der Abb. 21.3a gehören, in einem ganzzahligen Verhältnis zu den Achsenabschnitten aller abgeleiteten Pyramidenflächen des gleichen Kristalls stehen. Die Verwendung der reziproken Achsenabschnitte (hkl) als Indizes zur Definition der Kristallflächen wurde zuerst von W.H. MILLER 1839 vorgeschlagen. Wenn eine Kristallfläche parallel zu einer Achse liegt, ist der Achsenabschnitt unendlich lang; der MILLERsche Index wird dann null. Diese Notierung läßt sich auch auf Ebenen anwenden, die man durch den Kristall legt. Zur Erläuterung der MILLERSchen Indizes zeigt Abb. 21.3b einige der Ebenen in einem Würfel.

Für eine bestimmte Kristallfläche ist nur das Verhältnis der MILLERSchen Indizes $h:k:l$ bezeichnend. Mit dem Index (420) ließe sich also dieselbe Kristallfläche beschreiben wie mit dem Index (210). Wenn wir die MILLERSchen Indizes für Ebenen innerhalb eines Kristalls mit einer ganzen Zahl multiplizieren, dann verändern wir den Abstand zwischen den Ebenen. Die Ebenen 420 enthalten also alle Ebenen 210 und außerdem noch einen Satz von Ebenen zwischen diesen. Nach der geläufigen kristallographischen Bezeichnung bezieht sich (hkl) auf eine Kristallfläche und hkl (ohne Klammern) auf einen Satz von Ebenen. Geschwungene Klammern werden zur Bezeichnung aller äquivalenten Flächen, also der *Form* eines Kristalls verwendet. Wir sagen z. B., daß das kubische Natriumchlorid die {100}-Form hat.

Die Richtung einer Geraden in einem Kristall wird durch die Koordinaten $[uvw]$ (in eckigen Klammern) gekennzeichnet. Wir setzen den Koordinatenursprung in einen Punkt der betrachteten Geraden; dann ist $[uvw]$ die Richtung vom Koordinatenursprung zu einem Punkt auf der Geraden, der durch die Koordinaten ($ua + vb + wc$) gekennzeichnet ist. Hierin sind a, b und c die Einheitsvektoren der kristallographischen Achsen. Abb. 21.3c zeigt die Richtungen $[\bar{1}\bar{1}1]$ und $[1\bar{1}\bar{1}]$ für einen kubischen Kristall.

Die erste, heute weniger gebräuchliche systematische Bezeichnung der Kristallflächen durch das Verhältnis der Abschnitte auf den Kristallachsen stammt von C.S. WEISS (1809). Dieser teilte auch zum ersten Mal die Kristalle nach ihrer Symmetrie in 7 Grundsysteme ein (s.u.).

3. Kristallsysteme

Aufgrund der Kristallachsen, die wiederum die Kristallflächen charakterisieren, können die natürlich vorkommenden Kristalle in 7 Systeme eingeteilt werden (Tab. 21.1). Sie reichen von dem System mit der höchsten Symmetrie aus drei aufeinander senkrecht stehenden Achsen gleicher Länge bis zu dem System niedrig-

System	Achsen	Winkel	Beispiel
Kubisch (regulär)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Steinsalz
Tetragonal	$a = b; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	weißes Zinn, TiO_2 , PbWO_4
Rhombisch (orthorhombisch)	$a; b; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	S ($< 368,7 \text{ K}$), KNO_3 , BaSO_4 , K_2SO_4
Monoklin	$a; b; c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta$	S oberhalb von $368,7 \text{ K}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_3AlF_6
Trigonal (rhomboedrisch)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	Calcit, $\alpha\text{-SiO}_2$ (Quarz), $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ (Magnesit), NaNO_3 , As, Sb, Be
Hexagonal	$a = b; c$	$\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$	Eis, Graphit, $\beta\text{-SiO}_2$, Zn, Cd, Mg
Triklin	$a; b; c$	$\alpha; \beta; \gamma$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tab. 21.1 Die 7 Kristallsysteme.

ster Symmetrie mit drei Achsen verschiedener Länge, die in verschiedenen Winkeln zueinander stehen (triklines System, zugleich allgemeinsten Fall für die Charakterisierung eines Kristalls).

4. Geometrische Gitter und Kristallstrukturen

Für die Betrachtung der verschiedenen Kristallstrukturen ist es vorteilhaft, das ursprüngliche Konzept von HAÜY der Packung von elementaren Materieeinheiten zu verlassen und statt dessen eine geometrische Idealisierung einzuführen, die lediglich aus einer regelmäßigen Anordnung von Punkten im Raum besteht. Eine solche Anordnung nennen wir ein *Gitter*; ein zweidimensionales Beispiel hiervon zeigt Abb. 21.4. Die Gitterpunkte können durch ein regelmäßiges Netzwerk von Linien auf verschiedene Weise miteinander verbunden werden. Das Gitter wird dadurch in eine Anzahl von *Elementarzellen* zerlegt. Einige Beispiele hierfür zeigt

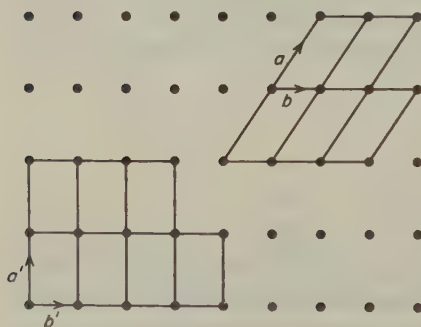


Abb. 21.4 Zweidimensionales Gitter mit zwei Beispielen für Elementarzellen.

Abb. 21.4. Jede dieser zweidimensionalen Elementarzellen braucht zwei Vektoren (**a** und **b**) zu ihrer Beschreibung. In analoger Weise kann ein dreidimensionales *Raumgitter* in räumliche Elementarzellen zerlegt werden, die sich durch drei Vektoren beschreiben lassen.

Wenn man die analogen Punkte in einem Raumgitter mit den gleichen Atomen, Ionen oder Molekeln besetzt, erhält man die *Kristallstruktur*. Das Gitter selbst ist eine Folge von Punkten; in der realen Kristallstruktur wird jeder Punkt durch eine Materieeinheit ersetzt. (Bei den folgenden Betrachtungen wollen wir einfachheitshalber annehmen, daß die Gitterpunkte mit Atomen besetzt sind.) Die Positionen der Atome in einer Einheitszelle werden durch Koordinaten bezeichnet, die Bruchteile der Dimensionen der Elementarzelle darstellen. Wenn eine Elementarzelle z. B. die Kantenlängen a , b , c besitzt, würde ein Atom mit den Koordinaten $(1/2, 1/4, 1/2)$ an den Positionen $(a/2, b/4, c/2)$ relativ zum Ursprung $(0, 0, 0)$ sitzen; den Ursprung legt man in eine Ecke der Elementarzelle.

Im Jahre 1848 zeigte A. BRAVAIS, daß alle möglichen Raumgitter in nur 14 Klassen untergebracht werden können (Abb. 21.5). Diese Bravaisgitter legen die verschiedenen erlaubten Translationsbeziehungen zwischen Punkten in einer unendlich ausgedehnten, regelmäßigen dreidimensionalen Anordnung fest. Die Wahl der 14 Gittertypen ist übrigens etwas willkürlich, da in bestimmten Fällen auch andere Möglichkeiten zur Beschreibung existieren.

5. Symmetrieeigenschaften

Wenn man einen realen Kristall untersucht, mögen einige der Flächen so schlecht ausgebildet sein, daß es schwierig oder unmöglich ist, die gesamte Symmetrie dieses Kristalls zu bestimmen. Es ist aber notwendig, einen *idealen* Kristall zu betrachten, in dem alle Flächen derselben Art gleich weit entwickelt sind. Die Symmetrie eines Kristalls wird nun nicht allein in der Entwicklung der Kristallflächen deutlich, sondern ebenso in all seinen physikalischen Eigenschaften, z. B. der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, dem piezoelektrischen Effekt und dem Brechungsindex. Diese Eigenschaften können also bei der Bestimmung der Symmetrie unvollkommen ausgebildeter Kristalle sehr nützlich sein.

Eine nähere Betrachtung der Kristallsysteme oder der BRAVAIS-Gitter enthüllt eine merkwürdige und wichtige Tatsache. Diese Systeme erlauben verschiedene Symmetrieelemente in Kristallen; die einzigen auftretenden Symmetrieachsen sind jedoch von der Art C_2 , C_3 , C_4 oder C_6 . Wir finden also niemals Kristalle mit 5-, 7- oder 8-zähligen Symmetrieachsen oder irgendeiner anderen Achsensymmetrie als eben einer von den vier erwähnten. Es gibt aber sehr wohl einzelne *Molekeln* mit der C_5 -, C_7 - oder einer anderen Axialsymmetrie. So hat z. B. das Ferrocen eine 5-zählige Symmetrieachse. Warum können C_5 -Achsen in Molekeln, nicht jedoch in Kristallen auftreten? Der Grund hierfür liegt in der Unmöglichkeit, den gesamten zur Verfügung stehenden Raum mit geometrischen Figuren zu füllen, die eine C_5 - (C_7 - usw.) Symmetrie besitzen. Dies ist besonders leicht zu verstehen,

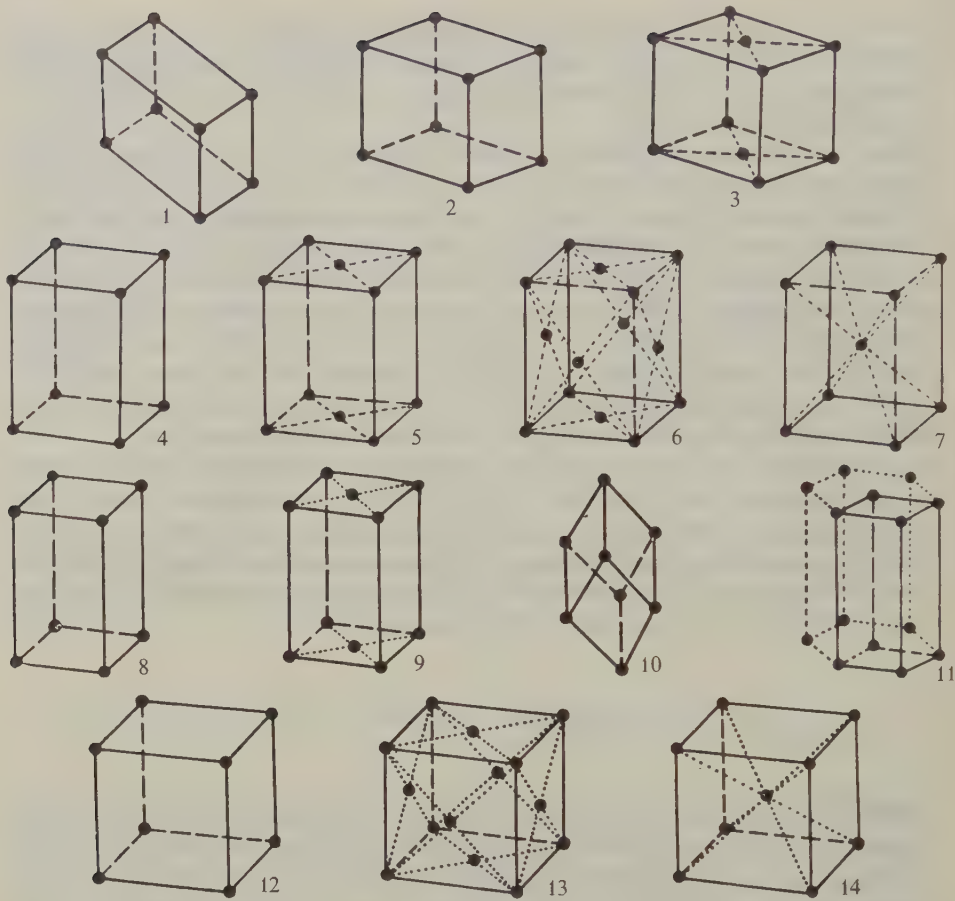


Abb. 21.5 Die 14 Kristallgitter nach Bravais (aus H. Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse, 2. Aufl., Oldenbourg, München 1962).

Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung
1	Triklin	8	Tetragonal
2	Monoklin	9	Tetragonal basiszentriert
3	Monoklin basiszentriert	10	Rhomboedrisch
4	Rhombisch	11	Hexagonal
5	Rhombisch basiszentriert	12	Kubisch
6	Rhombisch flächenzentriert	13	Kubisch flächenzentriert
7	Rhombisch raumzentriert	14	Kubisch raumzentriert

wenn wir unser Problem auf zwei Dimensionen reduzieren. Wir können einen Fußboden lückenlos mit Parallelogrammen [C_2], gleichseitigen Dreiecken [C_3], Quadraten [C_4] oder regulären Sechsecken [C_6] belegen. Es ist aber unmöglich, einen Fußboden mit regulären Fünfecken, Siebenecken usw. so zu belegen, daß keine Lücken im Belag auftreten. Die Tatsache, daß reale Kristalle niemals irgendeine Axialsymmetrie zeigen außer C_2 , C_3 , C_4 und C_6 , führt uns zu dem folgenden Schluß: Kristalle müssen aus regelmäßigen Untereinheiten gebildet werden, die den gesamten zur Verfügung stehenden Raum in einer bestimmten geometrischen Anordnung ausfüllen. Die in der Natur beobachteten regelmäßigen Kristallformen sind äußere Manifestationen innerer Strukturregelmäßigkeit. Die Bedeutung der 14 Systeme von Bravais ist nun noch klarer geworden: Sie stellen die 14 Möglichkeiten dar, einen Raum durch regelmäßige Anordnung von Punkten auszufüllen.

Reale Kristalle können nur die folgenden Symmetrieelemente besitzen; σ , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , i , E . Die kristallographischen Punktgruppen sind somit auf jene beschränkt, die aus diesen Symmetrieelementen gebildet werden können. Es gibt genau 32 kristallographische Punktgruppen, die den 32 *Kristallklassen* zugrunde liegen. Obwohl die in Kapitel 16 eingeführten Schönfliesschen Symbole immer noch gebräuchlich sind, bevorzugen Kristallographen die von HERMANN und MAUGUIN* vorgeschlagenen und international eingeführten Symbole.

Die Symmetrieelemente der Kristalle (Symbole nach HERMANN und MAUGUIN)

Keine Symmetrie (Identitätselement)	1	4-zählige Drehachse	4
Spiegelebene (Symmetrieebene)	m	4-zählige Drehspiegelachse	$\bar{4}$
2-zählige Drehachse	2	6-zählige Drehachse	6
3-zählige Drehachse	3	6-zählige Drehspiegelachse	$\bar{6}$
3-zählige Drehspiegelachse	$\bar{3}$	Symmetriezentrum (Inversionszentrum)	$\bar{1}$

Alle Kristalle lassen sich notwendigerweise in den 7 *Kristallsystemen* unterbringen; in jedem System gibt es mehrere *Klassen*. Nur eine von diesen besitzt jeweils die gesamte Symmetrie des Systems; man nennt sie die *holoedrische Klasse*. Als Beispiel betrachten wir 2 Kristalle, die zum kubischen System gehören: Steinsalz (NaCl) und Pyrit (FeS₂). Steinsalz besitzt die vollständige Symmetrie des Würfels: drei 4-zählige Achsen, vier 3-zählige Achsen, sechs 2-zählige Achsen, drei Spiegelebenen senkrecht zu den 4-zähligen Achsen, sechs Spiegelebenen senkrecht zu den 2-zähligen Achsen und ein Inversionszentrum. Der Kristall gehört zur Punktgruppe O_h . Die kubischen Kristalle des Pyrits scheinen ebenfalls diese Symmetrieelemente zu besitzen. Eine nähere Untersuchung zeigt jedoch, daß keine der Würfelflächen des Pyrits einer anderen äquivalent ist; dies zeigt sich u. a. in einer charakteristischen, feinen Furchung (in Abb. 21.6 durch die Schraffur angedeutet). Pyritkristalle besitzen also nicht die sechs 2-zähligen Achsen mit den sechs Ebenen senkrecht dazu; die 4-zähligen wurden zu 2-zähligen Achsen reduziert. Die zugehörige Punktgruppe ist T_h .

* S. HAUSSÜHL, *Kristallgeometrie*, Verlag Chemie-Physik Verlag, Weinheim 1977.

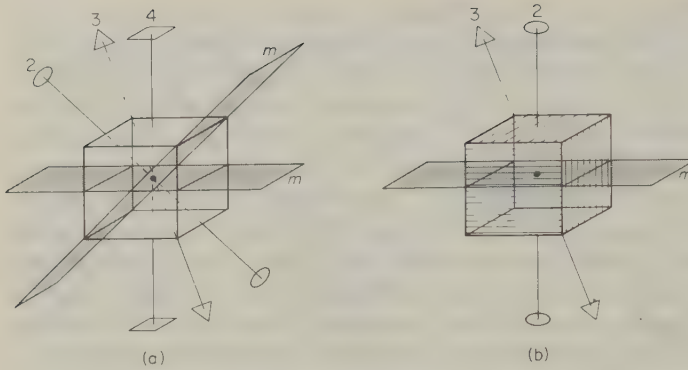


Abb. 21.6 Symmetrieelemente zweier kubischer Kristalle. (a) Steinsalz, O_h ; (b) Pyrit, T_h . Beim Pyrit sitzen die Eisenionen in den Ecken und in der Mitte der 6 Flächen eines Würfels, die S_2 -Ionen jeweils in der Mitte einer Kante. Ein weiteres S_2 -Ion sitzt in der Mitte des Würfels selbst. Da die S_2 -Ionen längliche Gebilde und etwas gegen die Kanten verdreht sind, entsteht eine niedrigere Klasse kubischer Symmetrie: 3-zählige Drehachsen laufen durch die Raumdiagonalen der Oktanten der Elementarzelle.

In anderen Fällen lassen sich solche Abweichungen von der vollen Symmetrie nur durch besondere Verfahren entdecken, z. B. durch Anätzen der Kristallflächen und Feststellen der Richtung der Ätzfiguren. Unabhängig von der äußeren Erscheinung des Kristalls sind physikalische Methoden, z. B. die Untersuchung der Pyroelektrizität. Wenn man einen Kristall, der kein Symmetriezentrum besitzt, erhitzt, dann bilden sich zwischen seinen Flächen Potentialdifferenzen aus. Dies kann z. B. durch die auftretende elektrostatische Anziehung zwischen verschiedenen Kristallen beobachtet werden.

Interessant ist auch die unterschiedliche mechanische Widerstandsfähigkeit, z. B. gegenüber Abschleifen, verschiedener Flächen desselben Kristalls. Dies hat große praktische Bedeutung bei der Diamantenschleiferei bekommen.

Abweichungen von der vollen Symmetrie erklären sich dadurch, daß beim realen Kristall die geometrischen Punkte des Gitters durch Anordnungen von Atomen, Ionen oder Molekeln ersetzt sind. Diese Anordnungen haben nicht notwendigerweise dieselbe hohe Symmetrie wie das Punktgitter; bei jedem System können also Klassen mit niedrigerer als der holoeдрischen Symmetrie auftreten.

6. Raumgruppen

Wir verstehen unter Kristallklassen die verschiedenen Gruppen von Symmetrioperationen an umgrenzten räumlichen Figuren, also vornehmlich an realen Kristallen. Bei den Symmetrioperationen bleibt mindestens 1 Punkt im Kristall invariant; aus diesem Grund nennt man eine solche Gruppe von Symmetrioperationen eine *Punktgruppe* (vgl. Kap. 16).

Bei einer Kristallstruktur, die wir als räumlich unbegrenzt ansehen, sind neue Arten von Symmetrioperationen zulässig, bei denen kein Punkt des Systems

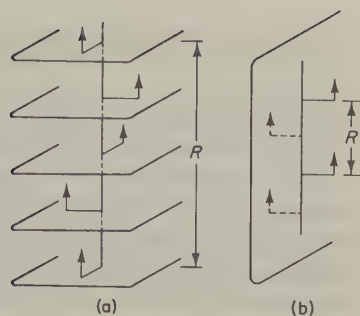


Abb. 21.7 (a) Schraubenachse mit einer Translationskomponente von $R/4$; (b) Gleitspiegelebene mit einer Translationskomponente von $R/2$.

invariant bleibt. Derartige Operationen nennt man *Raumoperationen*; an die Stelle der Punktgruppe tritt die Raumgruppe. Zu den Rotationen und Spiegelungen treten als neue Symmetrieeoperationen nun vor allem *Translationen*. Es ist evident, daß wir nur an einer ausgedehnten Struktur eine Raumoperation (Translation) als Symmetrieeoperation durchführen können. Durch Kombination einer Translation mit den Symmetrieeoperationen der Punktgruppen erhalten wir als neue Symmetrieelemente die *Gleitspiegelebenen* und *Schraubenachsen*. Derartige Symmetrieeoperationen sind vor allem bei kristallinen Polymeren wichtig; Beispiele zeigt die Abb. 21.7.

Die mit einer Gleitspiegelebene verknüpfte Operation ist eine Spiegelung an der Symmetrieebene, gefolgt von einer bestimmten Translation parallel zur Ebene. Bei verschiedenen Arten von Gleitebenen kann die Translation die Hälfte einer bestimmten axialen Länge, die Hälfte oder ein Viertel einer Flächendiagonalen betragen. Das Symmetrieelement der Schraubenachse verbindet eine Rotation um die Achse mit einer Translation in Richtung der Achse, wobei die Translation einen Bruchteil des Gitterabstandes in dieser Richtung beträgt.

Die möglichen Gruppen von Symmetrieeoperationen an unendlich ausgedehnten Strukturen nennt man *Raumgruppen*. Diese entstehen formal durch Kombination der 14 Bravaisgitter mit den 32 Punktgruppen*.

Eine Raumgruppe läßt sich als eine Art von kristallographischem Kaleidoskop auffassen. Wenn man eine Struktureinheit in die Elementarzelle einführt, dann reproduzieren die Operationen der Raumgruppe unmittelbar die gesamte Kristallstruktur, geradeso wie die Spiegel eines Kaleidoskops ein symmetrisches Bild aus einigen regellos verteilten Stückchen farbigen Glases erzeugen. Die Raumgruppe drückt die Gesamtheit der Symmetrieeigenschaften einer Kristallstruktur aus; die Beschreibung der äußeren Form oder der makroskopischen Eigenschaften genügen nicht für ihre Bestimmung. Es ist vielmehr notwendig, die innere Struktur des jeweiligen Kristalls zu bestimmen, und dies wird durch die Methoden der RÖNTGENbeugung ermöglicht.

* Ein gutes Beispiel für die Konstruktion von Raumgruppen findet sich in dem Buch von LAWRENCE BRAGG, *The Crystalline State*, G. Bell and Sons, London 1933 (S. 82). Eine Beschreibung der Symbolik der Raumgruppen findet sich in den *International Tables for the Determination of Crystal Structure*, Vol. 1. Insgesamt gibt es genau 230 mögliche kristallographische Raumgruppen.

7. Kristallographie durch RÖNTGENbeugungsdiagramme

Im Jahre 1912 gab es an der Universität München eine Gruppe von Physikern, die sich sowohl für Kristallographie als auch für das Verhalten von RÖNTGENstrahlen interessierte. P. P. EWALD und A. SOMMERFELD untersuchten den Durchgang von Lichtwellen durch Kristalle. Bei einem Kolloquium über einige Details dieser Arbeiten bemerkte MAX VON LAUE, daß sich mit Kristallen Beugungsdiagramme erzielen lassen müßten, wenn die Wellenlänge der Strahlung so klein wie der Abstand zwischen den Atomen in den Kristallen wäre. Es gab zu jener Zeit schon einige Hinweise dafür, daß die Wellenlänge von RÖNTGENstrahlen in diesem Bereich liegt, und W. FRIEDRICH machte sich daran, dies experimentell zu prüfen. Die Versuchsanordnung bestand aus einem Kristall aus Kupfersulfat, der von

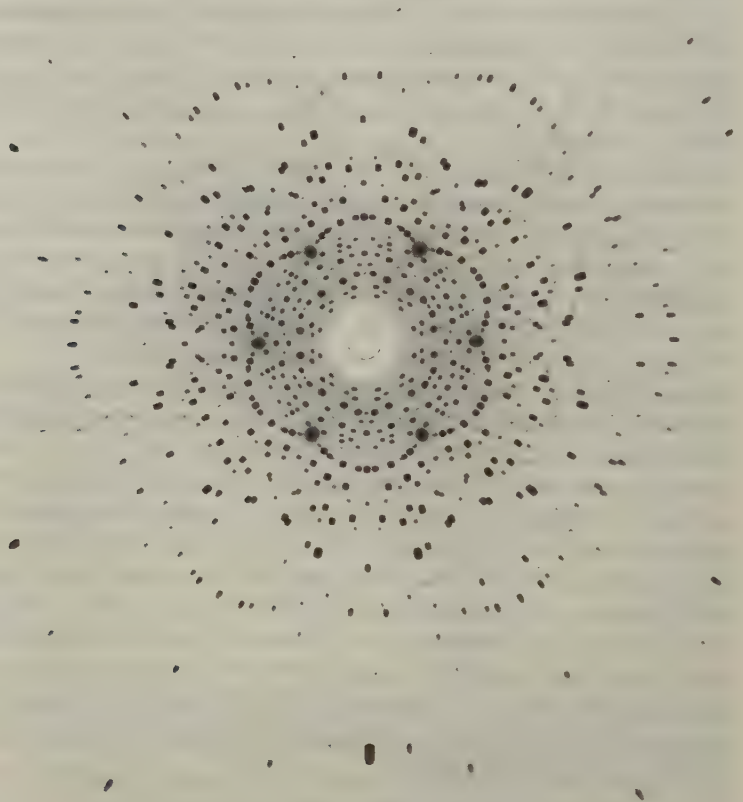


Abb. 21.8 Röntgenbeugungsdiagramm eines Berylliumkristalls nach der Laueschen Methode (Eastman Kodak Research Laboratories).

polychromatischem Röntgenlicht durchsetzt wurde; mit Hilfe einer Fotoplatte ließ sich tatsächlich ein ausgeprägtes Beugungsdiagramm erhalten. Abb. 21.8 zeigt ein Beispiel für ein Röntgenbeugungsdiagramm, das nach der LAUESchen Methode erzielt wurde. Durch die damaligen Versuche wurde die Wellennatur der Röntgenstrahlen eindeutig bewiesen; die Fundamente für die Röntgenkristallographie als neuer Wissenschaft waren gelegt.

Die Bedingung für das Auftreten von Beugungsmaxima beim Durchgang von Strahlung durch eindimensionale Anordnung von Beugungszentren wurde in 13-4 beschrieben. Für eine dreidimensionale Anordnung gelten die folgenden Beugungsbedingungen:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k\lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l\lambda \end{aligned} \quad [21.1]$$

In diesen Gleichungen bedeuten α_0 , β_0 und γ_0 die Winkel, die die einfallenden Röntgenstrahlen mit den Reihen der beugenden Zentren bilden; diese liegen jeweils parallel zu einer der drei Kristallachsen. Die zugehörigen Beugungswinkel werden mit α , β und γ bezeichnet.

Mit monochromatischen Röntgenstrahlen erhält man nur bei einer bestimmten Orientierung des Kristalls zu diesen Strahlen (Glanzwinkel) ein Röntgenbeugungsdiagramm. Bei der Laueschen Methode werden kontinuierliche Röntgenbremsstrahlen mit einem breiten Bereich von Wellenlängen verwendet (*weiße Strahlung*), die man z. B. mit hochbeschleunigten Elektronen und einer Wolframantikathode erzielt. Hier hat mindestens ein Teil der Strahlen die richtige Wellenlänge, um unabhängig von der Orientierung des Kristalls gebeugt zu werden.

8. Die BRAGGSche Methode

Die Münchener Arbeiten wurden bald allgemein bekannt. In England wurden sie unverzüglich von WILLIAM BRAGG und seinem Sohn LAWRENCE aufgenommen, welche sich mit einer Korpuskulartheorie der Röntgenstrahlen befaßt hatten. Lawrence Bragg analysierte unter Verwendung von Lauediagrammen die Strukturen von NaCl, KCl und ZnS (1912 und 1913). In der Zwischenzeit (1913) hatte der ältere Bragg ein Spektrometer konstruiert, mit dem sich die Intensität von Röntgenstrahlen messen ließ. Es gelang ihm, einzelne Linien aus dem charakteristischen Röntgenspektrum zu isolieren und für die kristallographische Arbeit nutzbar zu machen. Er wurde damit der Schöpfer der *Braggschen Methode*, bei der ein Strahl monochromatischer Röntgenstrahlen verwendet wird.

Bragg Vater und Sohn leiteten eine Gleichung ab, welche eine Kristallstrukturanalyse ermöglicht. Geht man von einem (unendlich ausgedehnten) Gitter aus, das aus regulär angeordneten Beugungszentren bestehen soll, so beobachtet man

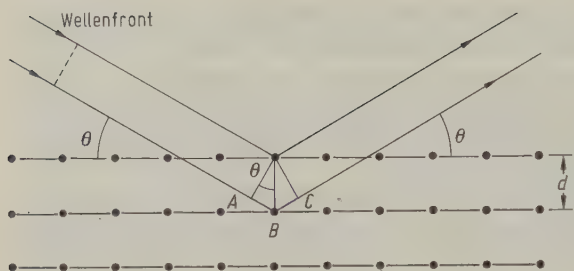


Abb. 21.9

Ableitung der Braggschen Streubedingung für Röntgenstrahlen. Die an den Streuzentren hervorgerufene Streuung ist äquivalent einer »Reflexion« der Röntgenstrahlen an aufeinanderfolgenden Gitterebenen.

gebeugte Röntgenstrahlen nur unter solchen Beugungswinkeln, bei denen die Differenz der optischen Wellenlängen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Die Beugung der Röntgenstrahlen an den Beugungszentren kann als »Reflexion« an aufeinanderfolgenden parallelen Gitterebenen im Kristall aufgefaßt werden. Abb. 21.9 zeigt einige parallele Ebenen im Kristall und Röntgenstrahlen, die unter einem Winkel von θ einfallen. Ein gewisser Anteil der Strahlen wird von der obersten Atomschicht »reflektiert«; Einfalls- und Austrittswinkel sind gleich. Von der tiefer eindringenden Röntgenstrahlung wird wiederum ein Teil an der zweiten Atomschicht »reflektiert«, dasselbe gilt für die dritte und alle folgenden Schichten. (Von der Absorption der Röntgenstrahlung durch Ionisationsvorgänge wollen wir hier absehen.) Alle von einer einzelnen Kristallebene »reflektierten« Wellen sind phasengleich. Die an verschiedenen aufeinanderfolgenden Schichten »reflektierten« Wellen schwingen nur dann in Phase, wenn die Wellenlängendifferenz δ zwischen Wellen, die an aufeinanderfolgenden Ebenen »reflektiert« werden, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt ($n\lambda$). Wir beobachten die »reflektierten« Wellen unter dem Winkel θ nur dann, wenn die Weglängendifferenz zwischen den an den beiden ersten Ebenen »reflektierten« Strahlen gleich $n\lambda$ ist.

$$\delta = n\lambda = \overline{AB} + \overline{BC} = 2d\sin\theta$$

Die Bedingung für das Auftreten maximaler Verstärkung (BRAGGScher »Reflexion«) ist also:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

[21.2]

Diese Beziehung macht deutlich, daß es verschiedene *Beugungsordnungen* gibt, die durch die Werte $n = 1, 2, 3 \dots$ gekennzeichnet sind. Das Beugungsmaximum zweiter Ordnung von den Ebenen (100) kann als eine »Reflexion« an einer (nicht notwendigerweise existierenden) Reihe von Ebenen (200) mit dem halben Abstand der Ebenen (100) aufgefaßt werden.

Die BRAGGSche Gleichung besagt, daß man bei einer vorgegebenen Röntgenwellenlänge λ gebeugte Röntgenstrahlen nur dann beobachten kann, wenn diese an Gitterebenen »reflektiert« werden, deren Abstände $> d_{\min}$ sind. Es gilt:

$$d_{\min} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta_{\max}} = \frac{\lambda}{2} \quad (\text{Der Maximalwert von } \sin\theta \text{ ist } 1.)$$

9. Beweis der BRAGGSchen Beziehung und ihrer Grundannahme

Die BRAGGSche Gleichung ist so fundamental, daß wir uns nicht mit der unbewiesenen Grundannahme zufriedengeben können, daß Röntgenstrahlen, die an einer regelmäßigen Kristallstruktur gebeugt werden, sich so verhalten, als ob sie an einer Reihe paralleler Ebenen reflektiert würden. Wir werden daher die LAUESchen Beugungsbedingungen in Vektorform ableiten und zeigen, wie man von hier aus zu der BRAGGSchen Gleichung gelangt.

Für unsere Betrachtungen stellen wir uns ein einfaches System aus zwei Gitterpunkten P_1 und P_2 vor, an denen die Röntgenstrahlen gebeugt werden (Abb. 21.10). (Als beugendes Prinzip mag man sich in P_1 und P_2 je ein Elektron vorstellen.)

Es sei s_0 ein Einheitsvektor senkrecht zur Ebene der einfallenden Wellen und s ein Einheitsvektor senkrecht zur Ebene der gebeugten Welle. Wenn nun die gebeugte Strahlung in einem Punkt Q gemessen wird, dessen Abstand zu P_1 und P_2 sehr viel größer ist als r (dem Abstand $P_1 P_2$), dann können wir die gebeugten Strahlen $P_1 Q$ und $P_2 Q$ als parallel ansehen. Für die Wegdifferenz der beiden Strahlengänge gilt dann:

$$\delta = P_1 N - P_2 M$$

$$\delta = \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0 = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}$$

Den Vektor \mathbf{r} zwischen zwei Gitterpunkten können wir stets durch $(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c})$ ausdrücken; hierin sind m, n, p ganze Zahlen und \mathbf{a}, \mathbf{b} und \mathbf{c} die Einheitsvektoren der Kristallachsen.

Abb. 21.10 b verdeutlicht die Beziehung zwischen s_0, s und der Differenz zwischen diesen beiden Vektoren: $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$. Wir sehen, daß \mathbf{S} die Richtung der Senkrechten auf einer Ebene besitzt, welche resultieren würde, wenn s_0 unter einem Winkel von 2θ in die Richtung von s »reflektiert« würde. Die Beziehung zwischen den einfallenden und den gebeugten Wellenfronten kann also durch das geometrische Äquivalent einer »Reflexion« an einer Ebene repräsentiert werden.

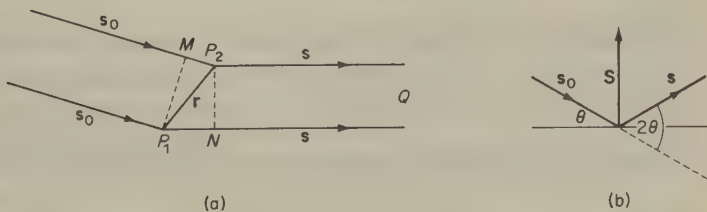


Abb. 21.10 Modelle für die Ableitung der Braggschen Beziehung. (a) Die an den Punkten P_1 und P_2 gebeugten Röntgenstrahlen haben eine Weglängendifferenz von $\mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$. (b) Der einfallende Strahl s_0 wird an einer Kristallebene so »reflektiert«, daß diese den Winkel zwischen den beiden Vektoren (2θ) halbiert.

Wenn die an den Punkten P_1 und P_2 gebeugten Wellen in Phase sein sollen, muß die Wegdifferenz δ ein ganzzahliges Vielfaches N der Wellenlänge λ sein:

$$\delta = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} = (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) \cdot \mathbf{S} = N\lambda$$

Da dieser Ausdruck für alle ganzzahligen Werte von m, n oder p erfüllt wird, muß auch jedes der Produkte mit \mathbf{S} gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge sein. Es ist also:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} &= h\lambda \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} &= k\lambda \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} &= l\lambda \end{aligned} \quad [21.3]$$

Diese Beziehungen sind die LAUE-Gleichungen in vektorieller Form.

BRAGG identifizierte die ganzzahligen Multiplikatoren h, k, l in den LAUE-Gleichungen mit den MILLERSchen Indizes einer Gitterebene. Wir wissen, daß \mathbf{S} die Richtung der Winkelhalbierenden des normalen und des einfallenden Strahles besitzt. Aus [21.3] erhalten wir:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k} \right) \cdot \mathbf{S} &= 0 \\ \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) \cdot \mathbf{S} &= 0 \end{aligned}$$

Ist das skalare Produkt zweier Vektoren null, und sind die Beträge dieser Vektoren ungleich null, dann stehen diese Vektoren senkrecht aufeinander. \mathbf{S} steht daher senkrecht auf der Ebene hkl , da es senkrecht auf zwei Vektoren in dieser Ebene steht.

Wenn wir uns vor Augen halten, daß \mathbf{s} und \mathbf{s}_0 Einheitsvektoren sind, können wir aus [21.3] entnehmen, daß der senkrechte Abstand der Ebene vom Ursprung

$$d = \frac{\frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \mathbf{S}}{|\mathbf{S}|} = \frac{\lambda}{|\mathbf{S}|} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

ist. Hiermit ist der Beweis der BRAGGSchen Beziehung vollständig.

10. FOURIER-Transformationen und reziproke Gitter

Jede periodische Funktion $f(x)$ mit einer Periode L kann als eine Fourierreihe dargestellt werden:

$$f(x) = \sum_n a_n e^{2\pi i n x / L} \quad [21.4]$$

Die Koeffizienten a_n sind durch die folgende Beziehung gegeben:

$$a_n = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} f(x) e^{-2\pi i n x / L} dx$$

Für $L \rightarrow \infty$ kann der Summenausdruck in [21.4] durch ein Integral ersetzt werden; wir erhalten dann:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\xi) e^{ix\xi} d\xi$$

Hierin ist

$$g(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ix\xi} dx$$

Die Funktionen $f(x)$ und $g(\xi)$ sind ein Paar von Fouriertransformationen. Wir sagen z. B., daß $g(\xi)$ die Fouriertransformation von $f(x)$ ist und umgekehrt. Wir können nun leicht die Definitionen auf drei Dimensionen erweitern und erhalten dabei:

$$f(x, y, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\xi, \eta, \zeta) e^{i(x\xi + y\eta + z\zeta)} d\xi d\eta d\zeta \quad [21.5]$$

und

$$g(\xi, \eta, \zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, z) e^{-i(x\xi + y\eta + z\zeta)} dx dy dz \quad [21.6]$$

Wir können x, y, z und ξ, η, ζ als die Koordinaten von zwei dreidimensionalen Räumen auffassen. Der Raum mit den Koordinaten x, y, z ist durch drei Einheitsvektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ so definiert, daß für jeden Vektor \mathbf{r} , der vom Koordinatenursprung ausgeht, die folgende Beziehung gilt:

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad [21.7]$$

In ähnlicher Weise kann der Raum mit den Koordinaten ξ, η, ζ durch drei Einheitsvektoren $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ definiert werden; für irgendeinen Vektor \mathbf{R} , der vom Koordinatenursprung ausgeht, gilt dann:

$$\mathbf{R} = \xi\mathbf{A} + \eta\mathbf{B} + \zeta\mathbf{C}$$

Ein Volumenelement im xyz -Raum wäre

$$dv = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) dx dy dz$$

Für ein entsprechendes Volumenelement im $\xi\eta\zeta$ -Raum gilt

$$dV = \mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) d\xi d\eta d\zeta$$

Gesetzt nun den Fall, wir wollten $f(x, y, z)$ in [21.5] in vektorieller Form als $f(\mathbf{r})$ darstellen. Eine solche Darstellung setzt die Gültigkeit der folgenden Beziehungen zwischen den Standardvektoren des xyz -Raumes und des $\xi\eta\zeta$ -Raumes voraus:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{C} = 1$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{B} = 0$$

Wenn die Vektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} die Dimension einer Länge haben, dann besitzen die Vektoren \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} die Dimension einer reziproken Länge. Wir nennen also den xyz -Raum den *physikalischen Raum* und den $\xi\eta\zeta$ -Raum den *reziproken Raum*. Funktionen im reziproken Raum sind Fouriertransformationen von Funktionen im physikalischen Raum und umgekehrt.

Zu jedem der 14 Bravaisgitter im physikalischen Raum gibt es nun ein reziprokes Gitter. Für die Punkte \mathbf{p} eines Raumgitters gilt:

$$\mathbf{p} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

Hierin sind m , n , p ganze Zahlen. (Diese Beziehung ist nur ein Sonderfall der auf Gitterpunkte angewandten Gl. [21.7]). Für die Punkte \mathbf{P} im reziproken Gitter gilt:

$$\mathbf{P} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad [21.8]$$

Für das skalare Produkt $\mathbf{p} \cdot \mathbf{P}$ gilt:

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{p} = (h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C})(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = (hm + kn + lp) = K$$

Hierin ist K eine ganze Zahl. Es ist daher

$$\exp(2\pi i \mathbf{P} \cdot \mathbf{p}) = 1 \quad [21.9]$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß wir den reziproken Raum einen *Fourierraum* nennen können. Die Bedeutung des Fourierraums liegt darin, daß zu jeder Kristallstruktur, die im realen Raum existiert, ein *Röntgenbeugungsdiagramm* im reziproken Raum (Fourierraum) gehört. Jedem Punkt in einem Röntgenbeugungsdiagramm entspricht ein Satz von ganzen Zahlen hkl , durch den ein Vektor im Fourierraum festgelegt ist. Zu jedem Punkt im reziproken Gitter gehört also eine Folge von Ebenen hkl im realen Gitter. Mit einem unschärfefreien Mikroskop hinreichender Auflösung – das natürlich nie existieren wird – könnten wir die reale Kristallstruktur sehen. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist eine Fouriertransformation dieser realen Struktur.

11. Kristallstruktur des NaCl und KCl

Zu den ersten Kristallen, die mit der BRAGGSchen Methode studiert wurden, gehörten NaCl und KCl. Hierzu wurde ein Einkristall, wie in Abb. 21.11 a gezeigt, so in der Achse eines drehbaren Tisches befestigt, daß der ausgeblendete Röntgenstrahl auf die Mitte einer der natürlichen Kristallflächen (100), (110) oder (111) gerichtet war. Der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Kristallfläche wurde an einem Goniometer abgelesen. Die gebeugte Röntgenstrahlung trat in eine Ionisationskammer ein, die mit gasförmigem Methylbromid gefüllt und mit einem Plättchenelektroskop verbunden war. Die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops ist ein Maß für die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen. Bei der Messung wurden Kammer und Kristall um eine gemeinsame Achse gedreht, jedoch in der Weise, daß der Winkel zwischen der Kristallfläche und der Achse der Ionisationskammer gleich dem Winkel zwischen der Kristallfläche und einfallendem Strahl ist. Die Winkelgeschwindigkeit der Kammer muß daher stets doppelt so groß sein wie die des Kristalls.

Abb. 21.12 zeigt die mit KCl und NaCl erhaltenen Versuchsergebnisse; auf der Ordinate ist die Intensität der gebeugten Strahlen, auf der Abszisse der doppelte Wert des Winkels abgetragen, den die einfallenden Strahlen mit der Kristallfläche bilden. Dreht man nun den in der Tellerachse montierten Kristall, so wird immer

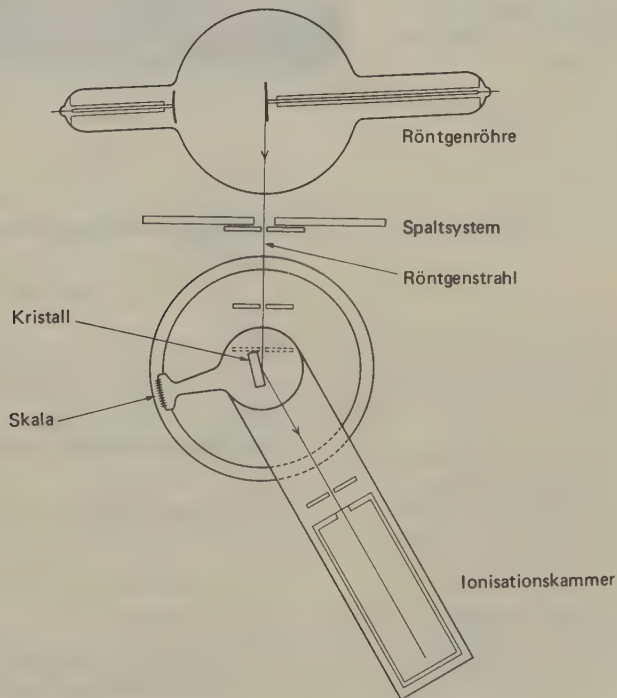


Abb. 21.11 a Bragg'scher Röntgendiffraktometer.

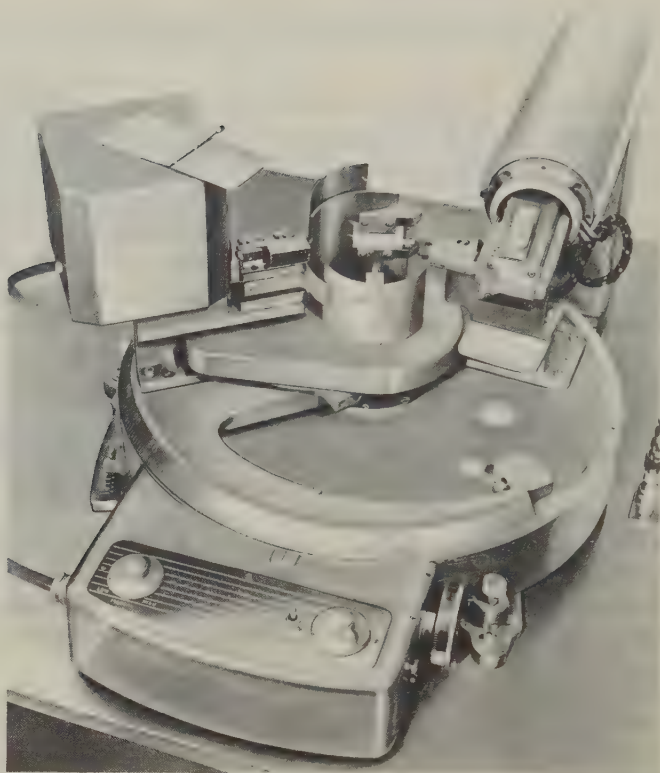


Abb. 21.11b
Röntgendiffraktometer
(General Electric Com-
pany). Der Kopf der
Röntgenröhre befindet
sich rechts hinten. Die
Intensität der gebeugten
Strahlen wird durch
das Zählrohr (links) ge-
messen.

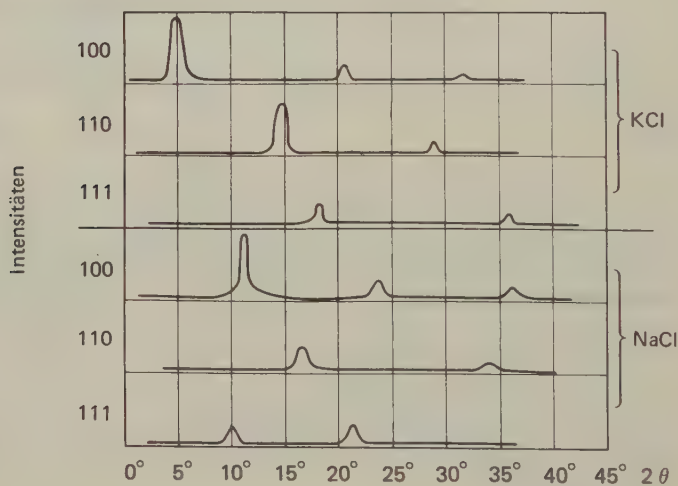


Abb. 21.12 Röntgen-
beugungsdiagramme
der kubischen Kristalle
von NaCl und KCl mit
 K_{α} -Strahlung des Pd,
Braggscher Diffrakto-
meter. Abhängigkeit
der Intensität der ge-
beugten Röntgenstrah-
len vom Winkel 2θ .

dann ein Strahlungsmaximum gemessen, wenn der eingestellte Winkel jeweils der BRAGGSchen Bedingung [21.2] genügt. Bei diesen ersten Experimenten wurde die monochromatische K_{α} -Strahlung einer Palladium-Antikathode verwendet.

Zu Beginn seiner Untersuchungen kannte BRAGG weder die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung noch die untersuchten Kristallstrukturen. Aus der äußeren Form konnte er vermuten, daß sowohl NaCl als auch KCl eines der kubischen Gitter besaßen: einfach, raumzentriert oder flächenzentriert. Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen ließe sich der Abstand der Gitterebenen und die Röntgenwellenlänge berechnen. Nun muß aber eine der beiden Unbekannten (d und λ) in der BRAGGSchen Gleichung bekannt sein, um die andere berechnen zu können. Wir werden sehen, wie BRAGG unter der Annahme eines bestimmten Kristallgitters aus dem Molvolumen die Gitterabstände berechnete und durch Vergleich mit den Röntgenbeugungsdiagrammen einen korrekten Wert für die Röntgenwellenlänge berechnen konnte.

Der Abstand zwischen den Ebenen hkl in einem kubischen Gitter ist:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \tag{21.10}$$

Für die Ebene hkl gilt die Gleichung $hx + ky + lz = a_0$. Der Abstand von irgendeinem Punkt (x, y, z) zu dieser Ebene beträgt

$$d = \frac{hx_1 + ky_1 + lz_1 - a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Für den Fall, daß sich der Punkt im Ursprung befindet, gilt

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Wenn wir [21.10] mit der Braggschen Beziehung kombinieren, erhalten wir:

$$\sin^2 \theta = (\lambda^2 / 4a_0^2)(h^2 + k^2 + l^2)$$

Wir können nun jeden Wert von $\sin \theta$, der zu einem bestimmten Beugungsmaximum gehört, dadurch *indizieren*, daß wir ihm *den* Wert von hkl für einen Satz von Ebenen zuordnen, der die BRAGGSche Bedingung erfüllt. Ein einfaches kubisches Gitter kann die folgenden Abstände besitzen:

hkl	100	110	111	200	210	211	220	<u>221 300</u>	usw.
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	usw.

Dies bedeutet: Wenn wir die im Röntgenbeugungsdiagramm eines einfachen kubischen Kristalls beobachteten Intensitäten gegen $\sin^2 \theta$ abtragen, finden wir sechs äquidistante Maxima. Ein siebentes äquidistantes Maximum sollte fehlen,

da es keinen Satz ganzer Zahlen hkl gibt, für den $h^2 + k^2 + l^2 = 7$ wäre. Anschließend folgten sieben äquidistante Maxima, das Maximum an der 15. Stelle sollte fehlen; weitere fehlende Maxima wären an der 23., der 28. Stelle und so fort.

In Abb. 21.13a sehen wir die Ebenen 100, 110 und 111 für ein einfaches kubisches Gitter. Aus diesem Gitter entstünde eine reale Kristallstruktur, wenn wir an jeden Gitterpunkt ein Atom, Ion oder eine Molekel setzen würden.

Wenn Röntgenstrahlen in eine solche Kristallstruktur unter dem BRAGGSchen Winkel von $\theta = \sin^{-1}(\lambda/2a_0)$ eindringen, dann würden die an den Beugungszentren der 100-Ebene gebeugten Strahlen genau in Phase mit den an den Beugungszentren der nachfolgenden 100-Ebenen gebeugten Strahlen stehen. Das unter diesem Glanzwinkel auftretende Beugungsmaximum nennt man die *Beugung erster Ordnung*. Ein ähnliches Ergebnis erhalten wir bei den 110- und 111-Ebenen. Mit einer einfachkubischen Struktur würden wir für jeden Satz von hkl -Ebenen

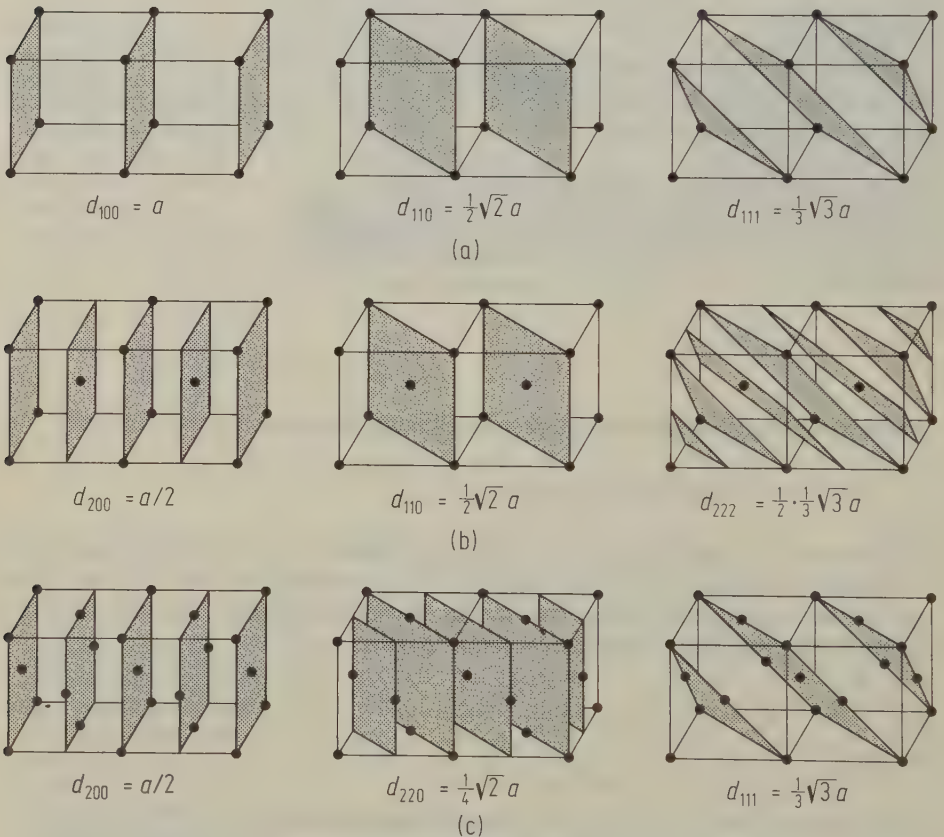


Abb. 21.13 Netzebenenabstände in kubischen Gittern. (a) einfach kubisch; (b) raumzentriert kubisch; (c) flächenzentriert kubisch.

ein Beugungsmaximum bekommen, da für jeden gegebenen Wert von hkl alle Gitterpunkte in den zugehörigen parallelen Ebenen liegen.

Abb. 21.13b zeigt eine Kristallstruktur mit einem kubisch-raumzentrierten Gitter. Die 110-Ebenen gehen wie beim einfach-kubischen Gitter durch alle Gitterpunkte; es tritt also ein 110-Beugungsmaximum erster Ordnung auf. Für die 100-Ebenen finden wir jedoch eine andere Situation. Genau in der Mitte zwischen jeweils zwei 100-Ebenen liegt eine weitere Atomschicht. Wenn die an den 100-Ebenen gebeugten Strahlen in Phase stehen und sich gegenseitig verstärken, dann sind die an den Zwischenschichten gebeugten Strahlen genau um $\lambda/2$ phasenverschoben. Die Intensität der im Diagramm zu beobachtenden 100-Beugungsmaxima muß also gleich der Differenz der Beugungsintensität an den zwei Reihen paralleler Ebenen sein. Wenn die Atome des Gitters alle von gleicher Art sind und damit dieselbe Beugungskraft besitzen, wird die resultierende Intensität durch die destruktive Interferenz zwischen den an den ineinandergeschobenen Gitterebenen gebeugten Strahlen auf null absinken.

Die Beugung zweiter Ordnung an den 100-Ebenen, die bei einem BRAGGSchen Winkel mit $n = 2$ in [21.2] auftritt, kann ebensogut ausgedrückt werden wie die Beugung an einem Satz von Ebenen, die man die 200-Ebenen nennt und die gerade den halben Abstand der 100-Ebenen besitzen.

Bei einer kubisch-raumzentrierten Struktur liegen alle Atome in diesen 200-Ebenen; alle gebeugten Strahlen sind also in Phase, und man beobachtet eine hohe Intensität. Dieselbe Situation finden wir bei den 111-Ebenen: Die Beugung erster Ordnung 111 ist schwach oder fehlt ganz; die Beugung zweiter Ordnung 111, also die Beugung an den 222-Ebenen, verursacht starke Beugungsmaxima. Wenn wir in dieser Weise aufeinanderfolgende Ebenen hkl untersuchen, dann finden wir für die kubisch-raumzentrierte Struktur die in Tab. 21.2 gezeigten Ergebnisse; die punktierten Linien sollen Ebenen anzeigen, die wegen Interferenzauslöschung der gebeugten Strahlen nicht zu Beugungsmaxima führen.

Bei einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (Abb. 21.3c) fehlen die Maxima an den Stellen 100 und 110; die 111-Ebenen geben jedoch ein starkes Maximum. Die Ergebnisse für nachfolgende Ebenen zeigt Tab. 21.2.

hkl	100	110	111	200	210	211	–	220	300 221	310
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	–	8	9	10
Einfach-kubisch							–			
Raumzentriert-kubisch	⋮		⋮		⋮		–		⋮	
Flächenzentriert-kubisch	⋮	⋮			⋮	⋮	–		⋮	⋮
NaCl	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮	–		⋮	⋮
	200	220	222	400	420	422	–	600	600 442	620
KCl							–			

Tab. 21.2 Berechnete und beobachtete Beugungsmaxima an kubischen Gittern. Eine durchgezogene vertikale Linie zeigt an, daß an der angegebenen Ebene ein Beugungsmaximum beobachtet wird; eine gepunktete Linie zeigt an, daß kein Beugungsmaximum auftritt.

Wie schon erwähnt, war bei den ersten Arbeiten an NaCl und KCl die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen nicht bekannt, so daß die den verschiedenen Beugungsmaxima entsprechenden Netzebenenabstände nicht berechnet werden konnten. Direkt aus dem Experiment ergaben sich jedoch die Werte für $\sin \theta$. Die bei NaCl und KCl beobachteten Maxima (Tab. 21.2) ergaben beim Vergleich mit den für verschiedene kubische Gitter berechneten Werten das merkwürdige Ergebnis, daß NaCl offensichtlich flächenzentriert, KCl jedoch einfach-kubisch ist. Dieses Resultat läßt sich beim KCl durch die nahezu gleich große Beugungskraft der K^+ - und Cl^- -Ionen erklären; beide Ionen haben eine Argon-Konfiguration mit 18 Elektronen. Na^+ und Cl^- unterscheiden sich jedoch in ihrer Beugungskraft, so daß eine flächenzentrierte Struktur gefunden werden konnte. Unter den beobachteten Maxima für die 111-Fläche des NaCl fand sich ein schwaches Maximum bei $2\theta \approx 10^\circ$ und außerdem noch ein stärkeres bei $2\theta \approx 20^\circ$, das dem im Beugungsdiagramm des KCl auftretenden entsprach.

Alle diese Ergebnisse lassen sich durch die NaCl-Struktur der Abb. 21.14 erklären. Sie besteht aus einer kubisch-flächenzentrierten Anordnung von Na^+ -Ionen und einem auf Lücke gesetzten, kubisch-flächenzentrierten Gitter von Cl^- -Ionen. Jedes Na^+ -Ion ist in gleichen Abständen von 6 Cl^- -Ionen umgeben; in gleicher Weise ist jedes Cl^- -Ion von 6 äquidistanten Na^+ -Ionen umgeben. Die 100- und 110-Ebenen enthalten eine gleiche Anzahl beider Arten von Ionen; die 111-Ebenen enthalten jedoch entweder alle Na^+ - oder alle Cl^- -Ionen. Wenn die Röntgenstrahlen nun von den 111-Ebenen des NaCl gebeugt werden und wenn die gebeugten Strahlen von aufeinanderfolgenden Na^+ -Ebenen genau in Phase sind, dann sind die aus den dazwischenliegenden Cl^- -Ebenen gebeugte Strahlen um $\lambda/2$ verschoben und damit genau in Gegenphase. Das Beugungsmaximum 111 erster Ordnung ist beim NaCl schwach, weil es durch Differenz zwischen diesen beiden Beugungen zustande kommt. Beim KCl ist die Beugungskraft der beiden Ionenarten nahezu gleich, die Beugungsmaxima erster Ordnung haben sich daher durch Interferenz gegenseitig fast völlig ausgelöscht. Die korrekte Deutung

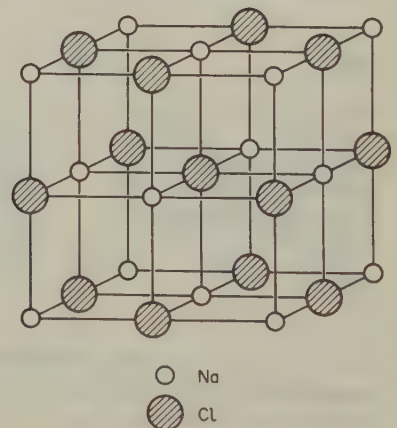


Abb. 21.14 Steinsalzstruktur; sowohl NaCl als auch KCl haben diese Struktur.

der Röntgenbeugungsdiagramme führt uns also zu dem Schluß, daß NaCl und KCl dieselbe Kristallstruktur besitzen.

Als die Struktur des NaCl mit Sicherheit aufgeklärt worden war, konnte man auch die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen bestimmen. Aus der Dichte des kristallinen NaCl ($\rho = 2163 \text{ kg m}^{-3}$) läßt sich das Molvolumen zu $M/\rho = (0,05845/2163) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 2,702 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnen. Ein Na^+Cl^- -Ionenpaar nimmt also einen Raum von $(2,702 \cdot 10^{-5}/6,02 \cdot 10^{23}) \text{ m}^3 = 4,489 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ ein. An den Ecken der Elementarzelle des NaCl sitzen 8 Na^+ -Ionen; jedes dieser Ionen gehört gleichzeitig den Ecken von 8 Elementarzellen an. In der Mitte der Würfelflächen sitzen 6 Na^+ -Ionen; jedes von diesen gehört zwei Elementarzellen an. Je Einheitszelle haben wir also $8/8 + 6/2 = 4 \text{ Na}^+$ -Ionen. Jede Elementarzelle enthält natürlich auch 4 Cl^- -Ionen und damit insgesamt 4 NaCl-Einheiten ($Z = 4$). Das Volumen der Elementarzelle V_{El} beträgt daher

$$V_{El} = 4 \cdot 4,489 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 = 1,796 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

Für den Abstand der 200-Ebenen gilt

$$d_{200} = \frac{1}{2} a = \frac{1}{2} (1,796 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3)^{1/3} = 2,82 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,282 \text{ nm}$$

Damit ist nun eine der beiden Unbekannten in der BRAGGSchen Beziehung auf eine unabhängige Weise bestimmt worden. Wenn man diesen Wert und den durchs Experiment bestimmten Beugungswinkel in die BRAGGSche Gleichung einsetzt, ergibt sich die Wellenlänge der Pd-K_{α_1} -Strahlung zu

$$\lambda = 2 \cdot 0,282 \text{ nm} \cdot \sin 5^\circ 58' = 0,0586 \text{ nm} = 58,6 \text{ pm}$$

Die auf diese Weise bestimmte Wellenlänge kann zur Bestimmung des Gitterebenenabstandes in anderen Kristallstrukturen benützt werden. Umgekehrt kann man mit Kristallen, von denen man die Gitterkonstanten kennt, die Wellenlänge anderer Röntgenlinien bestimmen. Das in Röntgenröhren am häufigsten verwendete Antikathodenmaterial ist Kupfer; seine K_{α_1} -Linie hat eine besonders günstige Wellenlänge ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) für die Bestimmung interatomarer Abstände. Wenn besonders kleine Gitterabstände bestimmt werden sollen, ist Molybdän (70,9 pm) nützlich; für die Untersuchung größerer Gitterabstände wird häufig Chrom (0,2290 nm) verwendet.

Die meisten Röntgenbeugungsuntersuchungen an Kristallen wurden nicht mit einer Ionisationskammer als Detektor, sondern mit Filmen oder Photoplaten durchgeführt. Neuere Röntgenbeugungsgeräte haben meist GEIGER- oder Proportional-Zählrohre und eine automatische Registriervorrichtung.

12. Die Pulvermethode

Die einfachste experimentelle Technik zur Erzielung von Röntgenbeugungsdaten an kristallinem Material ist die von P. DEBYE und P. SCHERRER entwickelte Pulvermethode. Anstelle eines einzelnen Kristalls mit einer bestimmten Orientierung zum Röntgenstrahl wird hier ein fein zerkleinertes Kristallpulver mit einer statistischen Orientierung der Kristallflächen zum Röntgenstrahl verwendet. Die experimentelle Anordnung zeigt Abb. 21.15a. Das Kristallpulver wird in eine dünnwandige, enge Kapillare aus Glas oder Collodium gefüllt und genau in der Achse der zylindrischen DEBYE-SCHERRER-Kammer befestigt. Bei sehr geringen Mengen kann man das kristalline Material auch auf die Oberfläche einer Glasfaser bringen. Polykristalline Metalle untersucht man in der Form feiner Drähte; eine Vorzugsorientierung der Kristallite ist hier jedoch kaum zu vermeiden. Der fein ausgeblendete Röntgenstrahl wird auf die Probe gerichtet. Während der Aufnahme wird diese rotiert, so daß die unterschiedliche Orientierung der Kristallite so gut wie möglich ausgemittelt wird.

Unter den vielen Kristalliten mit statistischer Orientierung findet sich stets ein bestimmter Bruchteil, der die richtige Orientierung (Glanzwinkel) zum Röntgenstrahl besitzt, um für einen bestimmten Satz von Netzebenen maximale Beugung hervorzurufen. Die Richtung des gebeugten Strahls ist nur durch die Forderung begrenzt, daß der Beugungswinkel gleich dem Einfallswinkel ist. Wenn also der Einfallswinkel (zur Kristallfläche) einen Betrag von θ hat, dann bildet der gebeugte Strahl einen Winkel von 2θ zur Richtung des einfallenden Strahls (Abb. 21.15a). Dieser Winkel 2θ kann wegen der statistischen Orientierung der einzelnen Kristallite im Kristallpulver alle Richtungen zum einfallenden Strahl besitzen. Für jeden Satz paralleler Gitterebenen bildet die Gesamtzahl der gebeugten Strahlen daher einen Kegel, dessen Spitze in der Probe liegt. Dieser Strahlenkegel schneidet den zylindrisch um die Probe gelegten Film und bildet auf diesem zwei gekrümmte Linien. Auf einem flachen Film würde das Beugungsdiagramm aus einer Reihe konzentrischer Ringe bestehen, deren Mittelpunkt der Brennfleck des ungebeugt die Probe durchsetzenden Strahls ist. Abb. 21.15c zeigt die auf diese Weise erhaltenen Pulverdiagramme wichtiger kubischer Kristallstrukturen.

Die Linien eines Pulverdiagramms müssen dem jeweils zugehörigen Satz von Gitterebenen zugeordnet werden. Man mißt sorgfältig den Abstand x jeder Linie vom Brennfleck, meist in der Weise, daß man den Abstand zwischen zwei zusammengehörigen Beugungsmaxima auf beiden Seiten des Zentrums mißt und halbiert. Wenn der Halbmesser des Films (der Kamera) r ist, entspricht der Umfang $2\pi r$ einem Beugungswinkel von 360° . Es ist dann $(x/2\pi r) = (2\theta/360^\circ)$. Auf diese Weise können wir θ und aus [21.2] den zugehörigen Netzebenenabstand berechnen.

Um bei einem Pulverdiagramm die Beugungsmaxima indizieren zu können, müssen wir das Kristallsystem kennen, zu welchem die Probe gehört. Dies gelingt manchmal durch eine mikroskopische Untersuchung. Pulverdiagramme monokliner, rhombischer oder trikliner Kristalle lassen sich nur mit großen Schwierig-

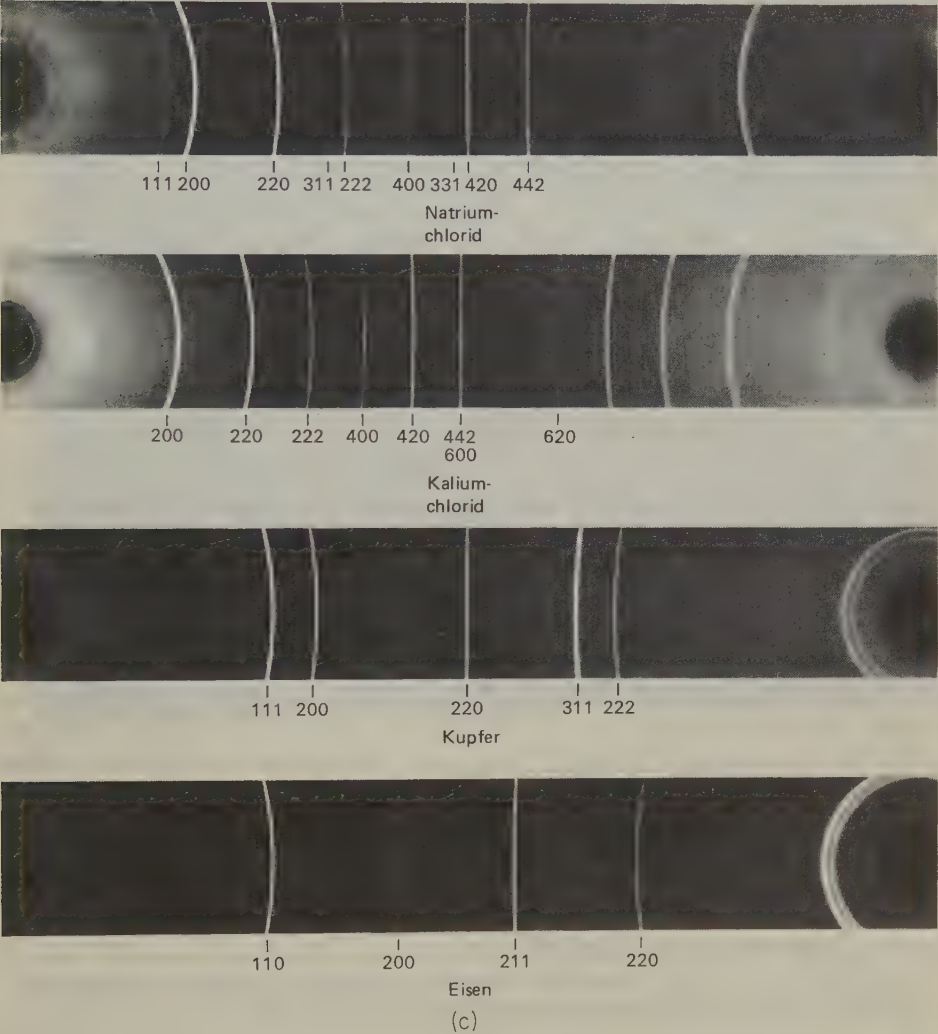
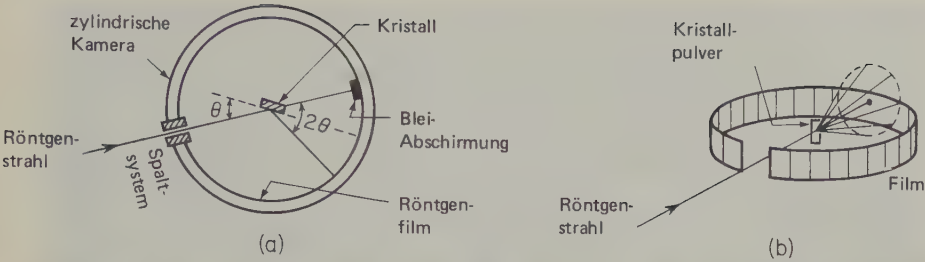


Abb. 21.15 Debye-Scherrer-Kamera und Röntgenbeugungsdiagramme, die nach der Pulvermethode erhalten wurden (nach A. Lessor, I.B.M. Laboratories).

keiten oder gar nicht indizieren. Für die einfacheren Systeme existieren Methoden, nach denen die Indizierung durchgeführt werden kann. Wenn wir einmal die Dimensionen der Elementarzelle aus einigen großen Netzebenenabständen (100, 110, 111 usw.) bestimmt haben, können wir alle übrigen Netzebenenabstände berechnen und mit denen vergleichen, die im Beugungsdiagramm auftreten; auf diese Weise läßt sich eine vollständige Indizierung erzielen. Anschließend können wir die Dimensionen der Elementarzelle noch genauer aus den Gitterabständen mit höheren Indizes berechnen. Die allgemeinen Formeln für die Abstände der Gitterebenen lassen sich aus der analytischen Geometrie ableiten.

Für einige Kristallsysteme seien hier die Formeln angegeben.

$$\text{Tetragonal:} \quad d_{hkl}^{-2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Orthorhombisch:} \quad d_{hkl}^{-2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

$$\text{Hexagonal:} \quad d_{hkl}^{-2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

Die übrigen Formeln finden sich in den *International Tables for Determination of Crystal Structures* (1952).

13. Die Methode des rotierenden Kristalls*

Diese Methode, bei der ein kleiner Einkristall benötigt und das Beugungsdiagramm photographisch registriert wird, wurde etwa 1919 von E. SCHIEBOLD entwickelt. Sie wurde in der Zwischenzeit modifiziert und weiterentwickelt und war die am häufigsten benutzte Technik für genaue Strukturuntersuchungen.

Der vorzugsweise kleine und gut ausgebildete Kristall, z. B. eine Nadel von etwa 1 mm Länge und 1/2 mm Dicke, wird auf einer Achse befestigt, die genau senkrecht zum Röntgenstrahl steht. Der Film befindet sich meist in einer zylindrischen Kamera. Während der Exposition wird der Kristall langsam um seine Achse gedreht; hierbei durchlaufen die verschiedenen Gitterebenen ihre Glanzwinkel gemäß der BRAGGSchen Beziehung. Manchmal nimmt man auf einem einzelnen Film nur einen Teil der Information auf, indem man den Kristall um einen Winkel hin- und herbewegt, der kleiner als 360° ist. Bei der Methode der bewegten Kamera (nach WEISSENBERG und anderen Autoren) wird der Film mit einer Frequenz hin- und herbewegt, die mit der Drehung des Kristalls synchron geht. Auf diese Weise zeigt die Lage eines Flecks auf dem Film unmittelbar die Orientierung des Kristalls an, bei welcher sich dieser Fleck bildete.

Als Beispiel für die Anwendung der Rotationsmethode sei ein Diagramm gezeigt, das von einem Kristall von Lysozymiodid erhalten wurde (Abb. 21.16). Die Beu-

* Siehe hierzu S. HAUSSÜHL, *Kristallstrukturbestimmung*, Physik Verlag Verlag Chemie, Weinheim 1979.



Abb. 21.16 Röntgenbeugungsdiagramm eines monoklinen Kristalls des Lysozymiodids, aufgenommen mit einer Präzessionskamera (L. K. Steinrauf, Indiana University). Aus der Lage und der Intensität der Beugungsmaxima in einem derartigen Diagramm wurde die dreidimensionale Kristallstruktur und hierdurch die Molekularstruktur des Lysozyms 1965 durch D. C. Philips et al. in der Royal Institution in London bestimmt. Lysozym war das erste Enzym und das zweite Protein, dessen Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt wurde. Die Molekel enthält 1950 Atome. Details über diese Arbeit finden sich in einem hervorragend illustrierten Beitrag von Philips (*Scientific American* Nov. 1966).

gungsmaxima (Flecke) wurden indiziert, ihre Intensität wurde gemessen. Derartige Werte stellen das Rohmaterial für die Bestimmung von Kristallstrukturen dar.

14. Die Bestimmung von Kristallstrukturen*

Die Rekonstruktion einer Kristallstruktur aus Lage und Intensität der verschiedenen Röntgenbeugungsmaxima ist analog der Entstehung eines Abbilds im Mikroskop. Nach der *ABBESchen* Theorie des Mikroskops sammelt das Objektiv die verschiedenen Ordnungen von Lichtstrahlen, die vom Objekt gebeugt wurden, und setzt sie wieder zu einem Bild zusammen. In der Optik ist diese Synthese möglich, weil zwei Bedingungen erfüllt sind: Einmal werden die Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen Ordnungen des gebeugten Lichts jederzeit erhalten, zum anderen gibt es optische Linsen, die Strahlung mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichts fokussieren und Abbilder erzeugen können. Elektronenstrahlen können mit elektrostatischen und magnetischen Linsen fokussiert werden; für Röntgenstrahlen gibt es aber keine derartigen Linsen. Endlich kommt noch hinzu, daß durch die Art und Weise, auf welche Röntgenbeugungsdaten gewonnen werden – nämlich einzeln hintereinander –, alle Phasenbeziehungen verlorengehen.

Ein *Hologramm* ist eine optische Darstellung quasi zwischen der einer Kristallstruktur und einem Beugungsdiagramm. Um ein Hologramm zu erzeugen, wird eine dreidimensionale Struktur mit einer starken Quelle kohärenten Lichtes (Laser) beleuchtet. Durch die Interferenz zwischen dem vom Objekt gestreuten und dem kohärenten einfallenden Licht entsteht ein Beugungsbild, das Hologramm. Dieses Bild wird mit einer photographischen Platte reproduziert und in ein Diapositiv verwandelt. Wenn man nun das positive Hologramm mit dem ursprünglichen kohärenten Licht durchstrahlt, kann man das durchgelassene Licht mit einer geeigneten Optik so fokussieren, daß ein dreidimensional erscheinendes Abbild des ursprünglichen Objektes entsteht. Eine derartige Möglichkeit bietet sich für die Darstellung eines Röntgenbeugungsdiagrammes leider nicht, da keine kohärente Hintergrundstrahlung zur Verfügung steht.

Das Abbild, das sich als Sinneswahrnehmung im Netzwerk der Nervenzellen des Gehirns bildet, wurde neuerdings als eine Art von *Hologramm* gedeutet. Der Vorgang des Abrufens eines Ereignisses oder eines Objekts aus dem Gedächtnis wäre dann analog der Rekonstruktion eines Objekts aus einem Hologramm. Träfe dieses Modell zu, so wären unsere Gedächtnisinhalte in einen *FOURIER-Raum* transformiert, ähnlich der Transformation einer realen Kristallstruktur in ein Röntgenbeugungsdiagramm.

Das zentrale Problem bei der Bestimmung einer Kristallstruktur aus dem Röntgenbeugungsdiagramm ist die Wiedergewinnung der in den verlorengegangenen Phasenbeziehungen enthaltenen Informationen und die Synthese eines Abbilds der Kristallstruktur aus den Amplituden und Phasen der gebeugten Wellen.

Wir werden uns mit diesem Problem bald eingehender beschäftigen; zuvor müs-

* Siehe hierzu S. HAUSSÜHL, *Kristallstrukturbestimmung*, Physik Verlag – Verlag Chemie, Weinheim 1979.

sen wir aber noch sehen, auf welche Weise die Kristallstruktur die Intensität der verschiedenen Flecke oder Linien in einem Röntgenbeugungsdiagramm bestimmt*. Durch die BRAGGSche Beziehung ist die Abhängigkeit des Beugungswinkels vom jeweiligen Gitterabstand festgelegt; die Gitterabstände wiederum werden von der Anordnung der Punkte im Kristallgitter bestimmt. In einer realen Struktur wird jeder Gitterpunkt durch ein Atom, Ion oder eine Molekel besetzt. Anordnung und Natur dieser Gruppen sind hauptsächlich für die relative Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen (jeweils unter der BRAGGSchen Bedingung) verantwortlich.

Als Beispiel wollen wir in Abb. 21.17a eine Kristallstruktur betrachten, die dadurch entsteht, daß wir in jeden Gitterpunkt in einem raumzentrierten rhombischen Gitter zwei Atome setzen, z. B. jeweils eine zweiatomige Molekel. (Um die beiden Atome in einer Molekel bei der nun folgenden Diskussion unter-

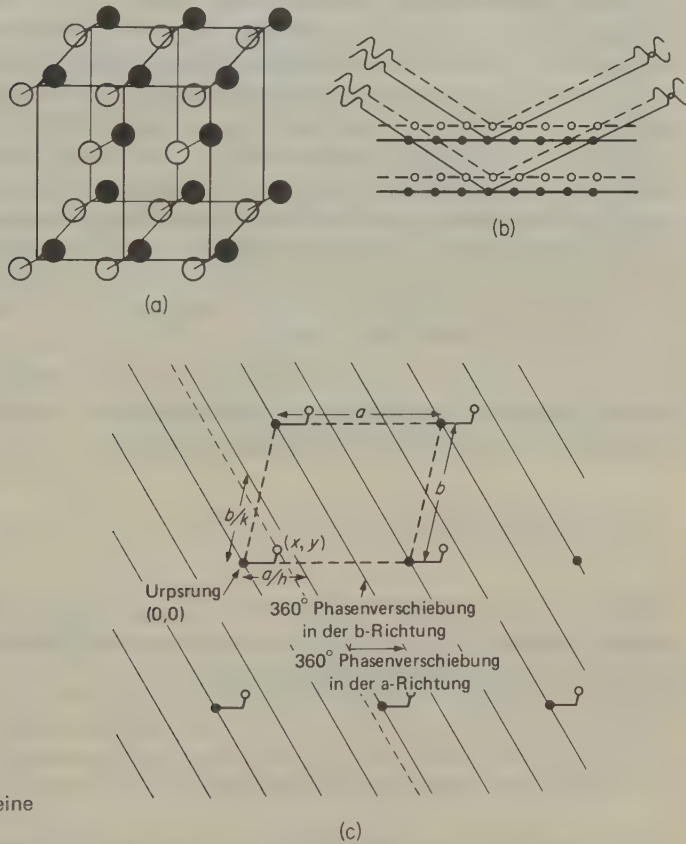


Abb. 21.17
Röntgenbeugung durch eine
typische Kristallstruktur.

* Hierbei folgen wir einem Gedankengang von M.J.BUERGER in seinem Buch *X-Ray Crystal Structure Analysis* (10. Kap.), John Wiley, New York 1960.

scheiden zu können, wurde das eine weiß, das andere schwarz gedruckt.) Wir können nun sowohl durch die weißen als auch durch die schwarzen Atome einen Satz paralleler Ebenen legen; diese beiden Reihen von Gitterebenen sind auch untereinander parallel und unterscheiden sich nur durch eine geringfügige Versetzung. Unter den BRAGGSchen Bedingungen (Abb. 21.17b) stehen die an den »schwarzen« und die an den »weißen« Gitterebenen gebeugten Strahlen jeweils untereinander in Phase. Eine geringe Phasenverschiebung haben wir jedoch zwischen den gebeugten Strahlen an einer »schwarzen« und der nächst benachbarten »weißen« Ebene. Die resultierende Amplitude (Intensität) zeigt daher eine verringerte Intensität.

Wir haben nun das Problem, einen allgemeinen Ausdruck für die Phasendifferenz zu gewinnen. Abb. 21.17c zeigt einen vergrößerten Querschnitt durch die uns hier interessierende Struktur, wobei die schwarzen Atome an den Ecken einer Einheitszelle mit den Kantenlängen a und b und die weißen Atome jeweils etwas verschoben hierzu sitzen. In eine durch ein schwarzes Atom gebildete Ecke legen wir den Koordinatenursprung $(0,0)$; die Koordinaten für das benachbarte weiße Atom seien (x, y) . Die durch die Abbildung gelegten Parallelen symbolisieren die Netzebenen hk , für die die BRAGGSche Bedingung erfüllt ist. Die Abstände a/h in a -Richtung und b/k in b -Richtung entsprechen nun den Positionen, deren Streustrahlung einen Phasenunterschied von genau 2π hat; die von diesen Punkten ausgehende Strahlung befindet sich also in Phase. Die Phasendifferenz zwischen diesen Ebenen und jenen, die durch die weißen Atome gehen, ist proportional der Verschiebung der weißen Atome. Für die zu einer Verschiebung x in a -Richtung gehörende Phasendifferenz gilt:

$$\frac{x}{a/h} = \frac{\varphi_x}{2\pi} \quad \text{oder} \quad \varphi_x = 2\pi h \frac{x}{a}$$

Für die gesamte Phasendifferenz, die sich aus einer Verschiebung sowohl in der a -Richtung als auch in der b -Richtung ergibt, gilt:

$$\varphi_x + \varphi_y = 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right)$$

Wenn wir unsere Betrachtung auf drei Dimensionen erweitern, gilt für die gesamte Phasendifferenz, die ein Atom mit den Koordinaten (x, y, z) in der Einheitszelle relativ zur Ebene (hkl) verursacht:

$$\varphi = 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \quad [21.11]$$

Hier erinnern wir uns daran (vgl. 15-22), daß die Überlagerung von Wellen verschiedener Amplitude und Phase durch eine Vektoraddition dargestellt werden kann. Wenn f_1 und f_2 die Amplituden der an den Atomen 1 und 2 gestreuten

Wellen und φ_1 und φ_2 die zugehörigen Phasen sind, dann gilt für die resultierende Amplitude $F = f_1 e^{i\varphi_1} + f_2 e^{i\varphi_2}$. Für alle Atome in einer Elementarzelle gilt:

$$F = \sum_j f_j e^{i\varphi_j} \quad [21.12]$$

Wenn wir die Phase φ_j aus [21.11] einführen, erhalten wir einen Ausdruck für die resultierende Amplitude der Wellen, die an den Ebenen hkl durch alle Atome in einer Elementarzelle gestreut wurden:

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j/a + ky_j/b + lz_j/c)} \quad [21.13]$$

Den Ausdruck $F(hkl)$ nennt man die *Strukturamplitude* des Kristalls. Sein Wert wird durch die additiven Ausdrücke im Exponenten – deren Größe von der Lage der Atome abhängt – und durch den *Atomformfaktor* f_j bestimmt, dessen Größe von der Zahl und der Verteilung der Elektronen in den Atomen und vom Beugungswinkel θ abhängt. Ausdrücke für die Strukturamplituden aller Raumgruppen wurden in Tabellenwerken zusammengefaßt*.

Die Intensität der gebeugten Strahlung ist proportional dem Quadrat des Betrags der Amplitude, $|F(hkl)|^2$. Wenn also die BRAGGSche Beziehung für einen Satz von hkl -Ebenen erfüllt ist, erlaubt uns die Strukturamplitude die Berechnung der Intensität der an hkl gebeugten Strahlung. In der Beziehung zwischen der Intensität und der Strukturamplitude stecken etliche physikalische Terme, für welche explizite Formeln aufgestellt wurden. Als Beispiel für die Verwendung der Strukturamplitude berechnen wir $F(hkl)$ für die 100-Ebenen in der kubisch-flächenzentrierten Struktur des Goldes. Die Einheitszelle enthält 4 Atome ($Z = 4$), deren Koordinaten ($x/a, y/b, z/c$) wir folgendermaßen zuordnen können: $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ und $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$. Mit

$$e^{\pi i} = \cos \pi + i \sin \pi = -1$$

erhalten wir aus [21.13]:

$$\begin{aligned} F(100) &= f_{\text{Au}} (e^{2\pi i \cdot 0} + 2^{2\pi i \cdot 1/2} + 2^{2\pi i \cdot 1/2} + e^{2\pi i \cdot 0}) \\ &= f_{\text{Au}} (2 + 2e^{\pi i}) = 0 \end{aligned}$$

Hiernach verschwindet also die Strukturamplitude, und der Intensitätsbeitrag von den 100-Ebenen ist null. Dies ist fast ein trivialer Fall; bei einer kubisch-flächenzentrierten Struktur haben wir ja jeweils in der Mitte zwischen den 100-Ebenen einen zweiten, äquivalenten Satz von Gitterebenen, so daß die resultierende Am-

* *International Tables for the Determination of Crystal Structures* (1952). Die Auswahl der Raumgruppen läßt sich gewöhnlich auf eine Zahl von zwei oder drei verringern, wenn man die fehlenden Beugungsmaxima (hkl) aufsucht und mit den Tabellen vergleicht.

plitude durch Interferenz verschwindet. In komplizierteren Fällen ist es wichtig, die Strukturamplitude zu einer quantitativen Abschätzung der Intensität zu benutzen, die man von irgendeinem Satz von Ebenen hkl in irgendeiner postulierten Kristallstruktur erwartet. Dabei führt man die Summation über alle Werte von h , k und l durch, so daß wir einen Term für jeden Satz von Ebenen hkl und damit für jedes Beugungsmaximum im Röntgenbeugungsdiagramm erhalten.

15. FOURIER-Synthese einer Kristallstruktur

Für die Streuung von Röntgenstrahlen sind die Elektronen in den Kristallen verantwortlich. Es ist also nicht ohne weiteres statthaft, eine Kristallstruktur als eine Anordnung von Atomen in den Punkten (x, y, z) darzustellen. Der physikalischen Wirklichkeit wesentlich näher kommt die Darstellung einer kontinuierlichen Dichteverteilung $\varrho(x, y, z)$ der Elektronen. Der in [21.13] gegebene Ausdruck für die Strukturamplitude – ausgedrückt als Summe über diskreten Atomen – wird dann zu einem Integral über die kontinuierliche Verteilung des beugenden Prinzipals, also der Elektronen*:

$$F(hkl) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \varrho(x, y, z) e^{2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)} dx dy dz \quad [21.14]$$

Da die Elektronendichte $\varrho(x, y, z)$ eine Funktion der Periodizität des Gitters ist, kann sie als eine dreidimensionale FOURIERreihe geschrieben werden:

$$\varrho(x, y, z) = \sum \sum \sum A(p, q, r) e^{2\pi i(px/a + qy/b + rz/c)} \quad [21.15]$$

Um den Fourierkoeffizienten $A(p, q, r)$ zu bestimmen, setzen wir [21.15] in [21.14] ein und erhalten:

$$F(hkl) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \sum \sum \sum A(p, q, r) \exp[2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)] \cdot \exp[2\pi i(px/a + qy/b + rz/c)] dx dy dz \quad [21.16]$$

Die Integrale von Exponentialfunktionen über eine vollständige Periode verschwinden immer; der einzige verbleibende Term in [21.16] ist jener, für den $p = -h$, $q = -k$ und $r = -l$ ist. Wir erhalten also

$$F(hkl) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) dx dy dz = VA(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

* [21.14] gilt für Elementarzellen mit Achsen, die aufeinander senkrecht stehen. Für andere Elementarzellen muß diese Beziehung etwas modifiziert werden, die Veränderung besteht vor allem in der Einführung neuer Variablen x, y, z für einen neuen Satz von Achsen.

Wenn wir diesen Wert für den Fourierkoeffizienten in [21.15] einsetzen, erhalten wir:

$$\varrho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum F(hkl) \exp \left[-2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right] \quad [21.17]$$

Diese sehr wichtige Gleichung enthält das gesamte Problem einer Strukturbestimmung, da sich alle Kristallstrukturen durch die Funktion $\varrho(x, y, z)$ darstellen lassen. Die Positionen einzelner Atome stellen Maxima in der Funktion der Elektronendichte ϱ [21.17] dar; die Höhe eines Maximums ist proportional der Ordnungszahl (Zahl der Elektronen) des jeweiligen Atoms. Wenn wir alle Werte für $F(hkl)$ wüßten, könnten wir unmittelbar die Kristallstruktur darstellen. Alles was wir wissen, sind jedoch die Intensitäten der Beugungsmaxima, die jeweils proportional $|F(hkl)|^2$ sind. Die Phasenbeziehungen gehen aber verloren.

Bei einer der Lösungsmethoden wird zunächst eine wahrscheinliche Struktur angenommen, für die man anschließend die Intensität berechnet. Wenn die angenommene Struktur auch nur angenähert stimmt, müßten sich für die stärksten beobachteten Beugungsmaxima ebenfalls große Intensitäten errechnen. Anschließend berechnen wir die Fourierreihen unter Verwendung der *beobachteten* Werte von F für diese Beugungsmaxima mit den *berechneten* Phasen. Wenn wir auf dem richtigen Weg sind, liefert uns das Diagramm der Fouriersummierung neue Positionen für die Atome, aus denen wir wieder neue Werte für F berechnen; aus diesen können wir wiederum die genauen Phasenbeziehungen berechnen. Je mehr Terme man bei der Fouriersynthese verwendet, um so mehr verbessert sich die Auflösung der Struktur, genau wie sich die Auflösung eines Mikroskops mit Objektiven verbessert, die immer mehr Ordnungen des gestreuten Lichtes erfassen. Abb. 21.18 zeigt 3 Fouriersynthesen für die Struktur des Glycylglycins. Bei der ersten (a) wurden 40 Terme bei der Summation verwendet, wodurch sich eine Auflösung von etwa 0,25 nm ergab; bei der zweiten (b) mit 100 Termen wurde eine Auflösung von etwa 0,15 nm erreicht; mit 160 Termen (c) ließ sich endlich eine Auflösung von etwa 0,11 nm erzielen.

Bei schwierigen Strukturen bedeutet es oft eine große Hilfe, wenn ein schweres Atom eine bekannte Lage in der Kristallstruktur einnimmt. Das Röntgenbeugungsdiagramm wird nun fast ein Hologramm, da die von dem schweren Atom verursachte Streuung mit ihrer bekannten Phase bei der Rekonstruktion der Struktur dieselbe Rolle spielt wie die kohärente Hintergrundstrahlung beim Hologramm. Wir haben natürlich immer noch keine Röntgenlinsen, um das Abbild der Struktur direkt zu projizieren; es gibt aber andere Möglichkeiten für eine optische Synthese einer Kristallstruktur.

Die Methode, sich der starken Beugung an einem schweren Atom zu bedienen, fand ihre erste direkte Anwendung bei der Strukturaufklärung des Phthalocyanins durch ROBERTS und WOODWARD (1940). Diese hochsymmetrische Molekel hat ein »Loch« in der Mitte und bildet koordinative Bindungen zwischen Stickstoff und Metall, wenn man irgendwelche Metallionen in das System einführt. Ein ganz besonders wichtiges Ergebnis zeitigte diese Methode in der Arbeit von

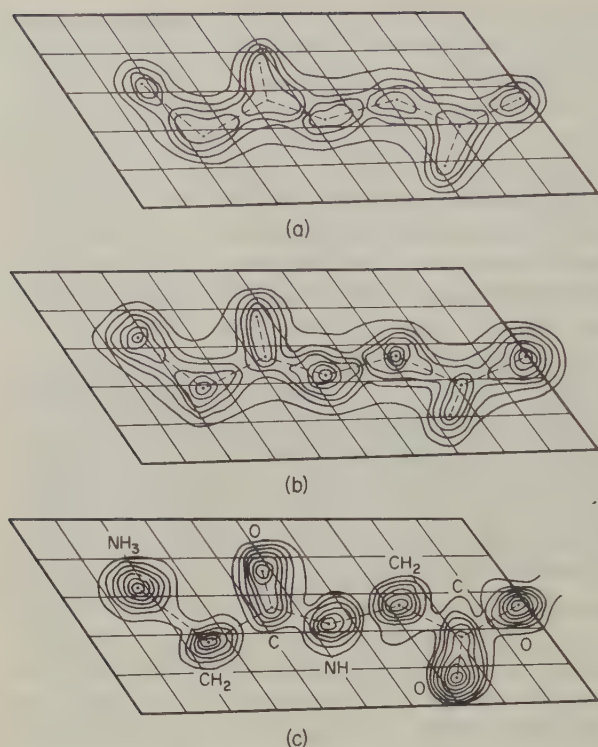


Abb. 21.18
Fourier-Diagramm (»Höhenlinien«) der Elektronendichte in Glycylglycin, projiziert auf die Basis der Elementarzelle:
(a) mit 40 Termen;
(b) mit 100 Termen;
(c) mit 160 Termen.

DOROTHY HODGKIN und BARBARA ROGERS LOW über die Struktur des Penicillins. Gemessen wurden die Röntgenbeugungsdiagramme der Na-, K- und Rb-Salze des Penicillins.

Je mehr Atomlagen man bei einer Strukturanalyse bestimmen muß, um so mehr Terme müssen bei einer Fouriersumation zur Erzielung einer bestimmten Auflösung eingeführt werden. Für ein Protein mit einer Molmasse von 20 kg mol^{-1} braucht man etwa 10000 Terme für eine Auflösung von 0,20 nm.

Abb. 21.19 stellt eine Projektion des dreidimensionalen Fourierdiagramms (Elektronendichtenverteilung) der Ribonuclease S dar*.

Die dreidimensionalen Strukturen von Proteinen lassen sich durch Modelle verdeutlichen; bei niedriger Auflösung (0,5 nm) können z. B. Balsaholzschnitte für die Darstellung der Linien gleicher Elektronendichte (»Höhenlinien« des Modells) verwendet werden. Aus solchen Konturkarten lassen sich auch die VAN-DER-WAALSSchen Radien der Atome entnehmen. Abb. 21.20a zeigt das Strukturmodell des Ferricytochroms *c* bei einer Auflösung von 0,40 nm. Bei verbesserter Auflösung können die einzelnen Atome der Polypeptidkette unterschieden werden. Als Beispiel zeigt Abb. 21.20b dieselbe Molekel als Drahtskelett bei einer Auflösung von 0,28 nm. Die Hauptkette des Polypeptids wird durch weißes Garn symbolisiert.

* F. M. RICHARDS, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 3485.

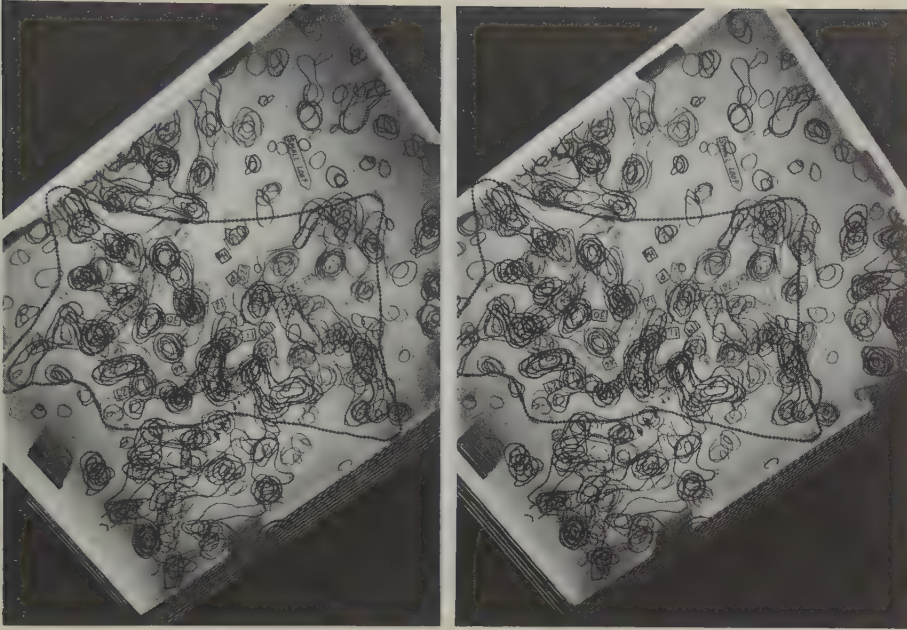


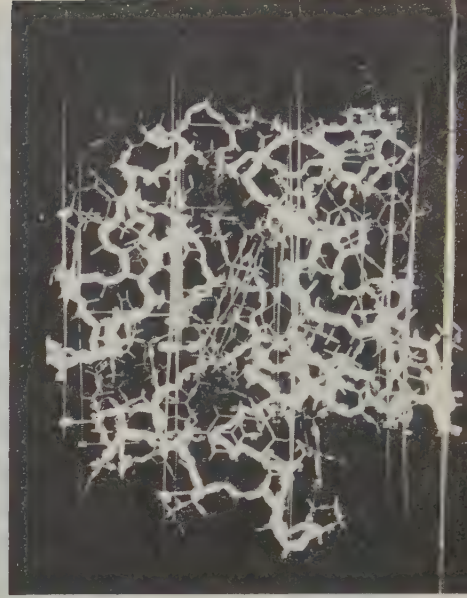
Abb. 21.19 Stereoskopische Darstellung der dreidimensionalen Elektronendichteverteilung (»Höhenlinien«) in einem Kristall von Ribonuclease-S (Fouriersynthese der Röntgenbeugungsdiagramme). Dieses Protein hat eine Molmasse von 12 kg mol^{-1} und besteht aus 124 Aminosäureeinheiten. Für dieses Diagramm wurden die Amplituden und Phasen von 6000 Röntgenbeugungsmaxima benötigt. Kristalline Schwermetallderivate wurden mit dem Uranyl kation, dem Tetracyanoplatinat(II) anion und dem Dichlorethylendiaminplatin(II) kation erhalten. Die Auflösung beträgt etwa $0,20 \text{ nm}$. Der Stereoeffekt läßt sich beim Betrachten dadurch herbeiführen, daß man die Augen auf ∞ akkomodieren läßt (Kurzsichtige nehmen die Brille ab); manchmal hilft die Trennung der beiden Bilder durch eine Karte. [H.W. Wyckoff, D. Tsernoglou, A.W. Hanson, J.R. Knox, B. Lee, F.M. Richards, Department of Molecular Biophysics and Biochemistry, Yale University, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 305.]

16. Neutronenbeugung

Nicht nur Röntgen- und Elektronenstrahlen, sondern auch Strahlen aus schwereren Teilchen können Beugungsdiagramme liefern, wenn sie an den regelmäßig angeordneten Atomen in einem Kristall gebeugt werden. Neutronenstrahlen haben sich in vielen Fällen als besonders nützlich erwiesen. Ihre Wellenlänge ergibt sich aus der Neutronenmasse und der Geschwindigkeit durch die Gleichung von DE BROGLIE: $\lambda = h/mv$. Ein Neutron mit einer kinetischen Energie von $0,08 \text{ eV}$, entsprechend einer Geschwindigkeit von $3,9 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$, würde eine Wellenlänge von 100 pm besitzen. Röntgenstrahlen werden durch die Elektronen in der Atomhülle gebeugt; die Atomkerne tragen praktisch nichts zur Beugung bei. Neutronen hingegen werden vor allem durch Zusammenstöße mit den Atomkernen



(a)



(b)

Abb. 21.20 (a) Räumliches Modell des Ferricytochroms aus dem Pferdeherzen bei 0,40 nm Auflösung. Der schwarz dargestellte Hohlraum, in dem die Häm-Molekel sitzt, ist eine vertikale Öffnung mit einer Länge von etwa 2,1 nm. Das Häm liegt parallel zu dieser Öffnung und senkrecht zu der Oberfläche der Apoproteinmolekel. Die Porphyrinringe des Häms erstrecken sich ins Innere des Apoproteins, welches als eine hydrophobe Tasche für die Ringe dient. Das Häm ist kovalent über Thioetherbrücken mit zwei Schwefelatomen des Apoproteins verknüpft, und zwar ausgehend von den Vinylseitenketten des Häms zu den Cysteinresten im Apoprotein. (b) Die gleiche Struktur ist hier mit einer Auflösung von 0,28 nm als Modell gezeigt, in welchem die Bindungen durch dünne Stäbchen und die Hauptkette des Polypeptids durch weißes Garn dargestellt ist. Das Häm hat in dieser Darstellung die Lage wie in dem Hohlraum des Apoproteins. [R. E. Dickerson, M. L. Kopka, J. Weinzierl, J. Varnum, D. Eisenberg, E. Margoliash, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 3014.]

(*Kernstreuung*) und durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente der Neutronen mit permanenten magnetischen Momenten von Atomen oder Ionen (*magnetische Streuung*) gestreut.

In Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes sind die magnetischen Momente der Atome in paramagnetischen Kristallen statistisch orientiert, so daß auch die magnetische Streuung von Neutronen durch solch einen Kristall statistisch ist. Sie trägt also zur Gesamtstreuung nur durch einen diffusen Untergrund bei, auf dem die scharfen Maxima der Kernstreuung an den Stellen aufwachsen, für die die BRAGGSche Bedingung erfüllt ist. Bei *ferromagnetischen Stoffen* (im magnetisierten Zustand) haben die magnetischen Momente jedoch eine solche Orientierung, daß die resultierenden Spins der benachbarten Atome parallel sind, selbst in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes. Die magnetischen Momente haben auch bei *antiferromagnetischen Stoffen* eine bestimmte Orien-

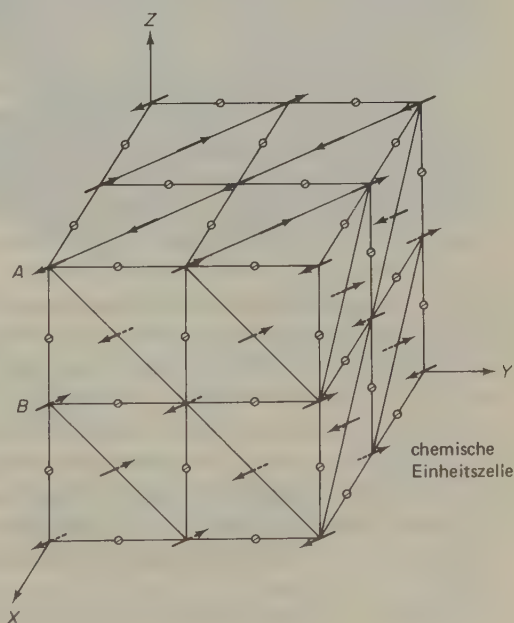
tierung; die Spins von jeweils benachbarten Atomen liegen jedoch antiparallel. Die Neutronen »merken« dies; die Neutronenbeugungsdiagramme solcher unterschiedlichen magnetischen Strukturen unterscheiden sich also ebenfalls und lassen Aussagen über die Anordnung der Spins im Kristall zu.

So hat z.B. das Manganoxid, MnO , die Steinsalzstruktur (Abb. 21.14) und ist antiferromagnetisch. Die durch die Neutronenbeugungsanalyse aufgeklärte magnetische Struktur zeigt Abb. 21.21. Das Mn^{2+} hat die elektronische Struktur $3s^2 3p^6 3d^5$. Die fünf 3d-Elektronen sind alle ungepaart und das resultierende magnetische Moment hat einen Betrag von $2\sqrt{\frac{5}{2}(\frac{5}{2} + 1)} = 5,92$ BOHRschen Magnetonen. Wenn wir die in aufeinanderfolgenden 111-Ebenen des Kristalls liegenden Mn^{2+} -Ionen betrachten, sind die resultierenden Spins in positiver und negativer $[111]$ -Richtung orientiert.

Die Neutronenbeugungsanalyse eignet sich auch vorzüglich zur Lokalisierung der Wasserstoffatome in Kristallstrukturen. Dies hat besondere Bedeutung, da Wasserstoffatome nur mit einem Elektron zum Röntgen- oder Elektronenbeugungsvermögen einer Struktur beitragen und daher in Röntgen- oder Elektronenbeugungsdiagrammen meist von den Beugungen schwererer Atome überstrahlt werden. Wegen ihrer nahezu gleichen Masse streuen die in einem Kristall fixierten Protonen die auftreffenden Neutronen sehr stark. Mit der Neutronenbeugungsanalyse konnte so die Kristallstruktur von solchen Verbindungen wie UH_3 und KHF_2 aufgeklärt werden.

Zwischen der inelastischen Streuung von Neutronen an Molekeln und der RAMAN-streuung besteht eine gewisse Analogie. Bei letzterer verändert sich der Schwin-

Abb. 21.21 Magnetische Struktur des Übergangselementoxids MnO ; die »magnetische Einheitszelle«, die sich bei Berücksichtigung der Richtung der magnetischen Momente ergibt, ist lateral doppelt so groß wie die chemische Einheitszelle. Die an der Stelle der Metallionen gezeichneten Pfeile geben die Richtungen der magnetischen Momente an; die kleinen Kreise symbolisieren die zwischen den Metallionen liegenden Sauerstoffionen. Diese Struktur besteht formal aus ferromagnetischen Schichten von Ionen parallel zur (111) -Ebene. Beim MnO und NiO liegen die Momente in dieser Ebene, beim FeO stehen sie senkrecht zu dieser. (G.E. Bacon, *Applications of Neutron Diffraction in Chemistry*, Pergamon Press, London 1963.)



gungszustand von Molekeln durch die Wechselwirkung mit den Photonen. Die gestreuten Photonen verlassen das System entweder energieärmer oder energiereicher; die Energiedifferenz entspricht dem jeweiligen Schwingungsübergang. Auch bei der Wechselwirkung von Neutronen mit Molekeln verändert sich deren Schwingungszustand; auch hier gibt es STOKESSches und anti-STOKESSches Verhalten. Der besondere Vorteil der Schwingungsanalyse durch Neutronenstreuung liegt jedoch im Fehlen von Auswahlregeln. Die Neutronen verhalten sich beim Zusammenstoß mit Molekeln wie kleine Hämmer, die alle Schwingungszustände anregen (oder auch einmal Schwingungsenergie vom System übernehmen und dieses energiereicher verlassen).

17. Dichteste Kugelpackungen

Lange vor der ersten Röntgenstrukturanalyse wurden einige Theorien über die Anordnung von Atomen und Molekeln in Kristallen aus rein geometrischen Überlegungen entwickelt. So diskutierte W. BARLOW in den Jahren 1883 bis 1897 eine Anzahl von Strukturen auf der Grundlage der Packung von Kugeln. Er befand sich hier also auf den Spuren von HAÜY, der seine Untersuchungen ein Jahrhundert zuvor angestellt hatte.

Es gibt zwei und nur zwei einfache Möglichkeiten, Kugeln derselben Größe so zu packen, daß ein Minimum an leerem Raum übrigbleibt, – in jedem Fall 25,9%. Diese beiden Packungen nennt man die hexagonal dichteste (*HDP*) und die kubisch dichteste Packung (*KDP*); Abb. 21.22 zeigt Ausschnitte aus diesen Strukturen.

Bei diesen dichtestgepackten Strukturen steht jede Kugel im Kontakt mit 12 anderen Kugeln: ein Sechseck von Kugeln in derselben Ebene und zwei gleichseitige Dreiecke mit je drei Kugeln, eines über und eines unter der willkürlich herausgegriffenen zentralen Kugel. Bei der *HDP* liegen die Kugeln im oberen Dreieck direkt über jenen im unteren Dreieck; die Schichten wiederholen sich also in der Ordnung, *AB, AB, AB*. Bei der *KDP* ist das obere Dreieck relativ zum unteren um einen Winkel von 60° um die c_3 -Achse gedreht. Die Schichten wiederholen sich also in der Reihenfolge *ABC, ABC, ABC*.

Die *KDP* besitzt eine flächenzentriert-kubische Elementarzelle. Die 111-Ebenen dieser Struktur bilden die am dichtesten gepackten Schichten; sie sind also senkrecht zu den [111]-Richtungen aufeinander gestapelt. Die *HDP* beruht auf einer hexagonalen Elementarzelle. Hier sind die 001-Ebenen am dichtesten gepackt; sie sind senkrecht zur c_6 -Achse aneinandergereiht.

Die *KDP* wird von kugelförmigen Atomen oder Molekeln bevorzugt, die VAN-DER-WAALSsche Kräfte aufeinander ausüben. Dies sind vor allem die Edelgase und das Methan. H_2 , N_2 und O_2 hingegen kristallisieren beim Abkühlen zunächst in einer *HDP*.

Die meisten typischen Metalle kristallisieren in der *KDP*, der *HDP* oder einer

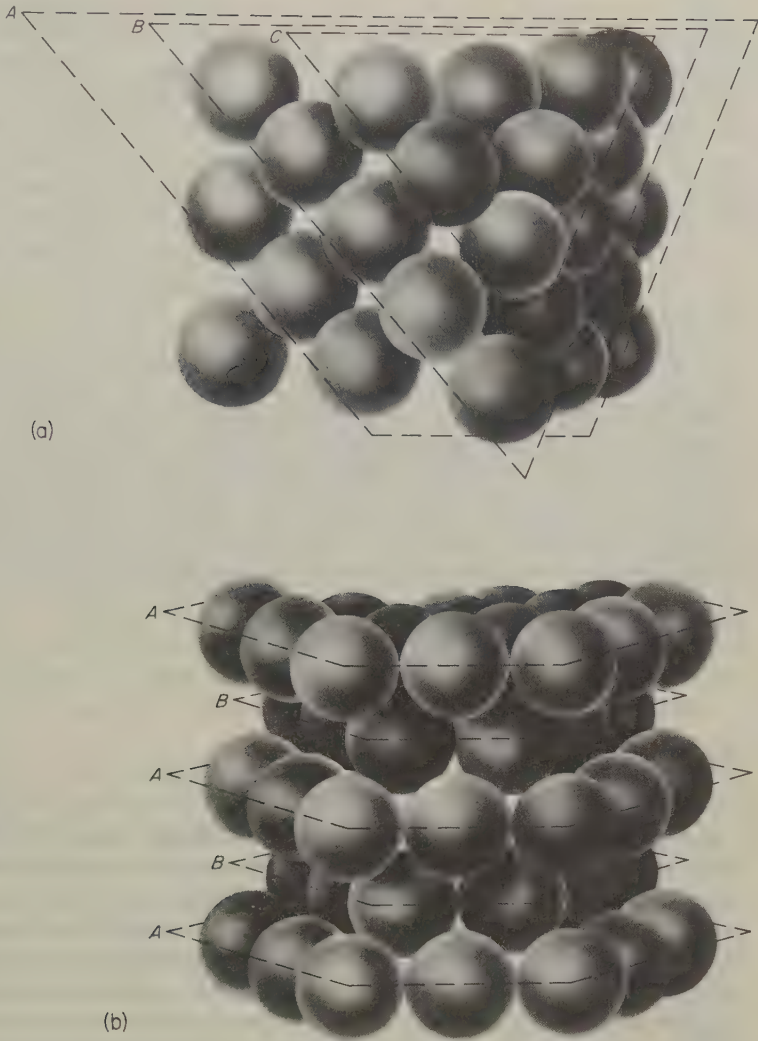


Abb. 21.22 Ausschnitte aus den beiden Strukturen, die bei dichtester Kugelpackung entstehen können. (a) Kubisch dichteste Packung. Die am nächsten beieinanderliegenden Schichten sind die 111-Ebenen in der flächenzentriert-kubischen Struktur. (b) Hexagonal dichteste Packung. Die am nächsten beieinanderliegenden Schichten sind die 001-Ebenen. (Nach L.V. Azaroff, *Introduction to Solids*, McGraw-Hill, New York 1960.)

kubisch-raumzentrierten Struktur; einige Beispiele zeigt die Tab.21.3. Etwas seltener kommen die folgenden Strukturen vor: diamantartig-kubisch (graues Zinn und Germanium), flächenzentriert-tetragonal – eine Verformung der flächenzentrierten KDP-Struktur (γ -Mangan und Indium); rhomboedrische Schichtenstrukturen (Wismut, Arsen, Antimon); raumzentriert-tetragonal (weißes Zinn);

Kubisch dichteste Packung (<i>KDP</i>)		Hexagonal dichteste Packung (<i>HDP</i>)		Kubisch-raumzentrierte Strukturen	
Ag	γ -Fe	α -Be	Os	Ba	Mo
Al	Ni	γ -Ca	α -Ru	α -Cr	Na
Au	Pb	Cd	β -Sc	Cs	Ta
α -Ca	Pt	α -Ce	α -Ti	α -Fe	β -Ti
β -Co	Sr	α -Co	α -Tl	δ -Fe	V
Cu	Th	β -Cr	Zn	K	β -W
		Mg	α -Zr	Li	β -Zr

Tab. 21.3 Kristallstrukturen der wichtigsten Metalle.

einfach-kubisch (Polonium). Viele Metalle sind polymorph, können also je nach Temperatur und Druck verschiedene Kristallstrukturen ausbilden.

Die Natur des metallischen Zustandes wollen wir später diskutieren. Hier nehmen wir soviel vorweg, daß ein Metallgitter aus einem dreidimensionalen Netzwerk positiver Metallionen besteht, die im wesentlichen nach geometrischen Gesichtspunkten angeordnet sind, während die Valenzelektronen delokalisiert sind und ein *Elektronengas* bilden.

18. Bindung in Kristallen

In Kapitel 15 hatten wir zwei verschiedene theoretische Methoden zur Behandlung der chemischen Bindung in Molekeln kennengelernt. Bei der Valenzbindungsmethode (*VB*) gehen wir von individuellen Atomen aus, denen wir die Bindungselektronen zuschreiben. Bei der Molekelorbitalmethode (*MO*) werden die bindenden Elektronen nicht den einzelnen Atomen zugeordnet. Für die Untersuchung der Bindungen in Kristallen bieten sich wiederum diese beiden grundlegenden Modelle an. Im einen Falle faßt man die Kristallstruktur als eine regelmäßige Anordnung von Atomen auf, von denen jedes Elektronen besitzt, mit denen es Bindungen zu Nachbaratomen knüpft. Diese Bindungen mögen ihrer Natur nach ionisch, kovalent oder eine Mischung aus beiden sein; sie erstrecken sich in drei Dimensionen und halten den Kristall zusammen. Die alternative Möglichkeit besteht wiederum darin, die Kerne in feste Positionen zu bringen und dann, bildhaft gesprochen, den Elektronenzement allmählich in diese periodische Anordnung der nuklearen Ziegelsteine zu schütten.

Beide Methoden liefern brauchbare Ergebnisse, die unsere Vorstellungen von der Natur des kristallinen Zustandes ergänzen. Die aus der ersten Methode hervorgehenden Vorstellungen nennen wir das *Bindungsmodell* des festen Zustandes. Die zweite Methode, eine Erweiterung der *MO*-Methode, nennen wir aus später zu erläuternden Gründen das *Bändermodell* des festen Zustandes.

19. Das Bindungsmodell

Wenn wir uns einen festen Körper als von chemischen Bindungen zusammengehalten denken, ist es nützlich, die verschiedenen Bindungstypen zu klassifizieren. Eine solche Einteilung kann zweifellos nicht sehr scharf sein, sie ist es ja auch nicht bei der Betrachtung einzelner Molekeln. Als einfaches Denkschema hat sie sich jedoch bei der Unterscheidung verschiedener Arten von Festkörpern bewährt. Bei den nun folgenden Betrachtungen unterscheiden wir gerichtete Bindungen von ungerichteten Wechselwirkungen (Kräften).

- (a) *VAN-DER-WAALSSche Kräfte*. Der Zusammenhalt in Kristallen aus chemisch inerten Atomen oder unpolaren, gesättigten Molekeln geschieht im wesentlichen durch Kräfte, die dieselbe Natur besitzen wie die für die Korrekturgröße a in der VAN-DER-WAALSSchen Gleichung verantwortlichen Kräfte. Kristalle dieser Art nennt man manchmal *Molekelkristalle*. Beispiele hierfür sind fester Stickstoff, CCl_4 und Benzol. Diese Molekeln neigen dazu, sich so dicht zusammenzupacken, wie es ihre Geometrie erlaubt. Der Zusammenhalt zwischen den Molekeln in Molekelkristallen kommt durch eine Kombination von Dipol-Dipol- und Dipol-Polarisations-Wechselwirkungen sowie durch *Dispersionskräfte* zustande. Die letzteren wurden von F. LONDON theoretisch behandelt und ihrer Natur nach aufgeklärt; sie stellen bei Edelgasen und kugelförmigen, unpolaren Molekeln die stärkste Komponente unter den Wechselwirkungskräften dar. Die Theorie dieser Kräfte werden wir im nächsten Kapitel diskutieren.
- (b) *Die Bindung in Ionenkristallen; Ionenbeziehungen*. Eine gerichtete *Ionenbindung* haben wir beim gasförmigen NaCl (15-2) kennengelernt. In Ionenkristallen führt die COULOMBSche Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen zu einer regelmäßigen, dreidimensionalen Struktur. Beim NaCl ist jedes Na^+ -Ion von sechs negativ geladenen Cl^- -Ionen umgeben; umgekehrt ist jedes Cl^- von 6 Na^+ umgeben. Im Kristall existieren also keine NaCl -Molekeln. Die Ionenkräfte in Kristallen sind kugelsymmetrisch und ungerichtet; ein bestimmtes Ion ist von so viel entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben, wie bequem untergebracht werden können, vorausgesetzt natürlich, daß für den gesamten Kristall die Elektroneutralität gewahrt bleibt. Reine Ionenkristalle sind praktisch auf die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle beschränkt.
- (c) *Die kovalente Bindung*. Diese Bindungen sind gerichtet; sie entstehen, wenn Atome Elektronen zu einem gemeinsamen bindenden Orbital zur Verfügung stellen. Wenn sie sich in drei Dimensionen erstrecken, dann können sie, in Abhängigkeit von der Zahl der für die Ausbildung von Bindungen zur Verfügung stehenden Elektronen, zu einer Vielfalt von Kristallstrukturen führen. Ein gutes Beispiel ist die in Abb. 21.23 gezeigte Diamantstruktur. Diese kann aufgefaßt werden als zwei ineinandergeschachtelte, kubisch-flächenzentrierte Gitter. Jedes Atom des einen Gitters wird tetraedisch von vier äquidistanten Atomen des anderen Gitters umgeben. Diese Anordnung stellt ein dreidimen-

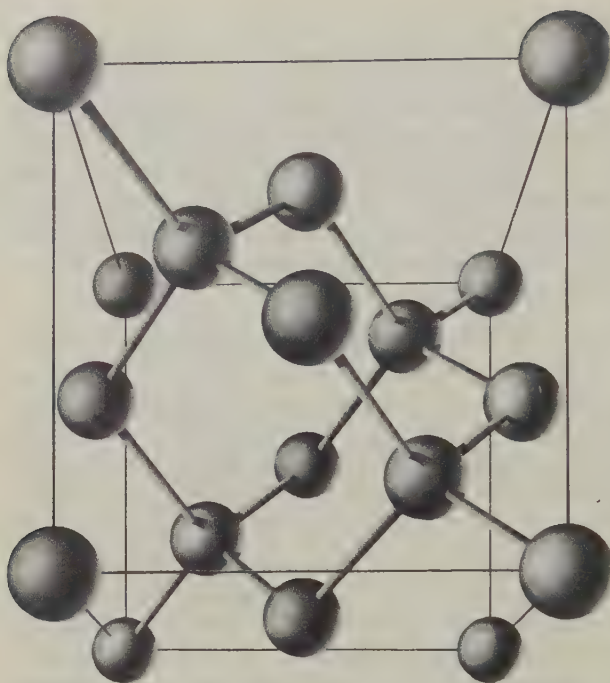


Abb. 21.23 Kubische Elementarzelle der Diamantstruktur (gezeichnet von F. M. Thayer; nach G. H. Wannier, *Solid State Theory*, Cambridge University Press, 1959). Wenn die vier Atome, die das Zentralatom tetraedisch umgeben, sich von diesem unterscheiden, dann entsteht die Kristallstruktur der Zinkblende (ZnS).

sionales Netzwerk von Kohlenstoffatomen dar, die untereinander mit tetraedisch orientierten Einfachbindungen verknüpft sind. Die Konfiguration der Kohlenstoffbindungen im Diamant ist also ähnlich der in aliphatischen Verbindungen wie Ethan. Germanium, Silicium und graues Zinn kristallisieren ebenfalls in der Diamantstruktur.

Ähnlich gebaut sind Verbindungen wie ZnS (Zinkblende), AgI, AlP und SiC, bei denen jedes Atom von 4 andersartigen Atomen umgeben ist, die in den Ecken eines regulären Tetraeders sitzen. In jedem Falle ist die Bindung gerichtet und überwiegend kovalent. Diese Struktur kann auftreten, wenn die Gesamtzahl der Elektronen auf der äußeren Schale viermal so groß ist wie die Zahl der Atome im Gitterverband; es ist nicht notwendig, daß jedes Atom dieselbe Anzahl von Valenzelektronen zur Verfügung stellt.

Im Graphit, der stabileren allotropen Modifikation des Kohlenstoffs, ähneln die Bindungen jenen in kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Abb. 21.24 zeigt die Kristallstruktur des Graphits. Innerhalb jeder Schicht von Kohlenstoffatomen wirken starke Bindungen; die Bindungen zwischen den Schichten sind wesentlich schwächer. Dies erklärt, warum der Graphit aus Blättchen besteht, die sich leicht gegeneinander verschieben lassen. Der C—C-Bindungsabstand innerhalb einer Graphitschicht beträgt 0,1415 nm und ist damit etwas größer als der in Benzol (0,139 nm), entsprechend einer Bindungsordnung von 1,33. Wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen (15-24 und

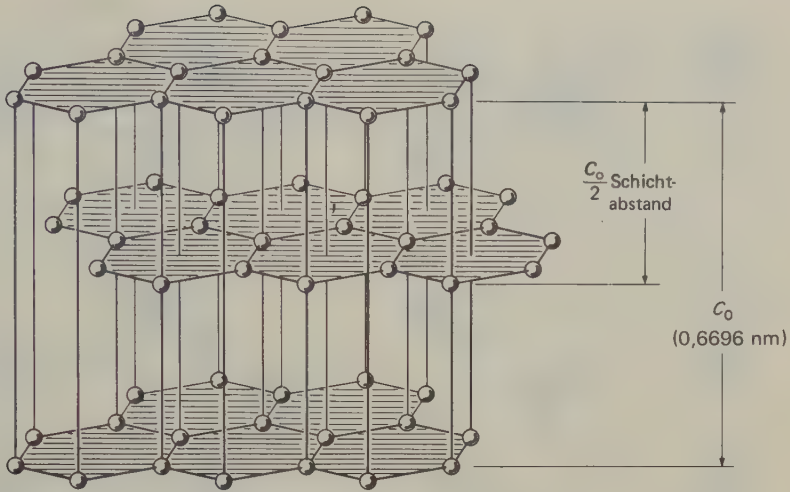


Abb. 21.24 Die hexagonale Struktur des Graphits.

15-25) können wir innerhalb der Graphitstruktur zwei Arten von Elektronen unterscheiden. Die σ -Elektronen sind jeweils gepaart und bilden lokalisierte sp^2 -Bindungen; die π -Elektronen sind delokalisiert und können sich frei innerhalb der Ebenen aus C_6 -Ringen bewegen. Atome mit nur zwei Valenzen können keine isotropen dreidimensionalen Strukturen bilden; sehr wohl hingegen können lange Atomketten gebildet werden. Dies zeigen die interessantesten Strukturen von Selen (Abb. 21.25) und Tellur, die aus Atomketten bestehen, die sich durch den ganzen Kristall erstrecken. Die Ketten untereinander werden durch wesentlich schwächere (zwischenmolekulare) Kräfte zusammengehalten. Das Problem kann aber auch so gelöst werden wie beim rhombischen Schwefel (Abb. 21.26). Hier haben sich die Ketten zu achteckigen Ringen aus Schwefelatomen geschlossen, die eine definierte, nicht-planare Konformation besitzen. Die Zweiwertigkeit des Schwefels bleibt erhalten; die S_8 -Molekeln werden untereinander durch VAN-DER-WAALSSCHE Kräfte zusammengehalten. Arsen, Antimon und Wismut bilden Schichtengitter, in welchen jedes Atom 3 starke Bindungen zu den nächsten 3 Nachbarn ausbildet.

- (d) *Bindungen gemischter Natur.* Derartige Bindungen treten sowohl in Festkörpern als auch in individuellen Molekeln auf; sie können als das Ergebnis einer Resonanz zwischen kovalenten und ionischen Anteilen betrachtet werden. Alternativ können wir die Polarisation eines einzelnen Ions durch ein benachbartes, entgegengesetzt geladenes Ion zur Erklärung heranziehen. Von einem Ion sagen wir, es sei polarisiert, wenn seine Elektronenwolke durch die Nähe eines entgegengesetzt geladenen Ions deformiert ist. Je größer ein Ion ist, um so leichter läßt es sich polarisieren; je kleiner ein Ion, um so stärker ist sein elektrisches Feld und um so größer sein Polarisierungsvermögen. In der Regel

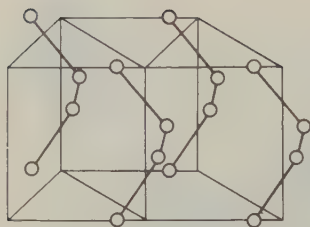


Abb. 21.25
Kristallstruktur des Selens.

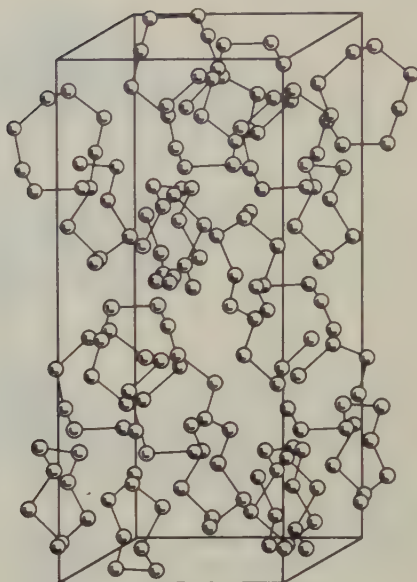


Abb. 21.26
Struktur des rhombischen Schwefels.

werden daher die größeren Anionen durch die kleineren Kationen polarisiert. Auch wenn wir vom Einfluß der Ionengröße absehen, können wir sagen, daß sich Kationen weniger leicht polarisieren lassen als Anionen; erstere haben eine positive Überschubladung, die die »Elektronenwolke« konzentrisch zusammenzieht. Von Einfluß ist auch die Struktur eines Ions. So haben Kationen mit Edelgasstruktur wie die Alkalimetallkationen eine geringere polarisierende Kraft als die Kationen der Übergangsmetalle (z. B. Ag^+), da ihre positiven Kerne wirksamer abgeschirmt sind.

Den Einfluß der Polarisation können wir an der Struktur der Silberhalogenide studieren. AgF , AgCl und AgBr haben die Steinsalzstruktur. Mit zunehmender Größe des Anions nimmt auch dessen Polarisierung durch das kleine Ag^+ -Ion zu. Wir haben hier also einen Übergang von einem überwiegend ionischen Gitter zu einem kovalenten Gitter. Im AgI ist das I^- -Ion so stark polarisiert, daß die Bindung kaum mehr Ionencharakter hat; der Kristall besitzt die Struktur der Zinkblende. Durch spektroskopische Untersuchungen konnte bestätigt werden, daß das kristalline Silberiodid aus Atomen und nicht aus Ionen zusammengesetzt ist.

- (e) Die *Wasserstoffbindung*. Die in 15-28 diskutierte Wasserstoffbindung spielt bei vielen Kristallstrukturen eine große Rolle, so bei anorganischen und organischen Säuren, Salzhydraten, Eis und Alkoholen. Die Struktur des gewöhnlichen Eises zeigt Abb. 21.27.

Das Gitter ist ähnlich dem des Wurtzits, der hexagonalen Form des Zinksulfids. Jedes Sauerstoffatom ist tetraedrisch von vier nächstenbenachbarten Sauerstoff-

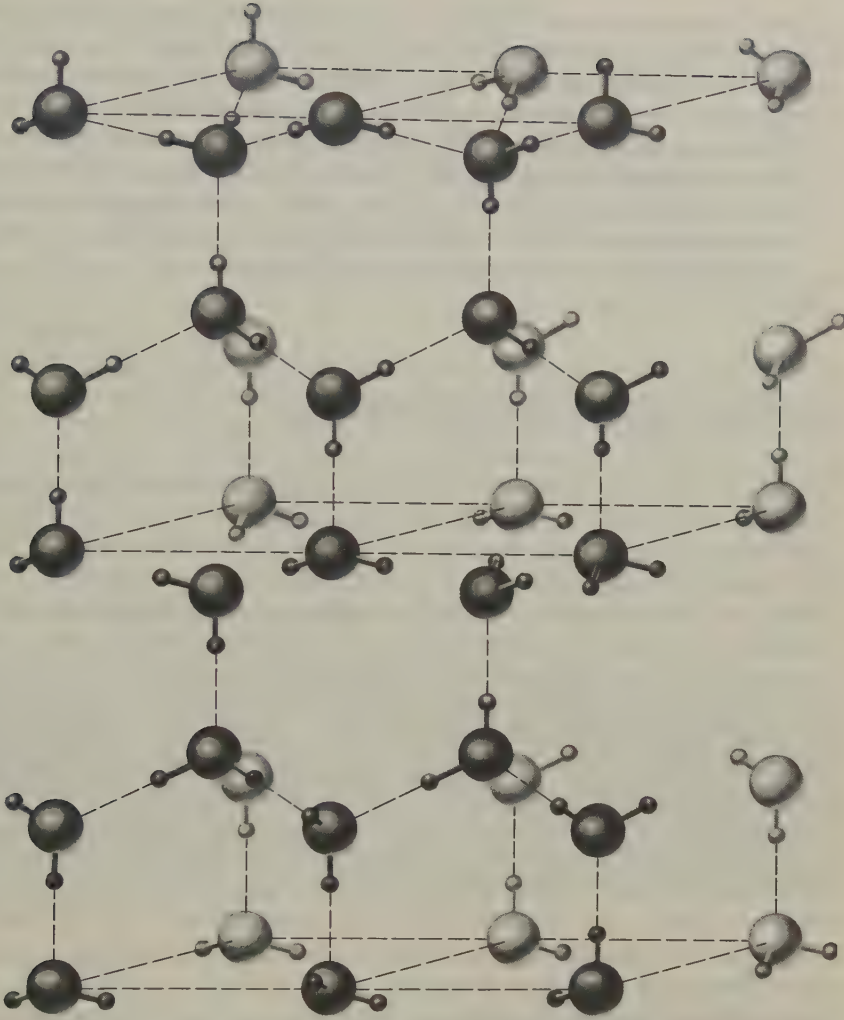


Abb. 21.27 Anordnung der Moleküle in einem Eiskristall. Die in dieser Zeichnung gezeigte Orientierung der Wassermoleküle ist willkürlich; auf jeder Verbindungslinie zwischen zwei Sauerstoffatomen sitzt ein Proton, und zwar etwas näher bei einem der beiden Sauerstoffatome. (Nach Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960.)

atomen in einem Abstand von 0,267 nm umgeben. Die Wasserstoffbindungen halten die Sauerstoffatome so zusammen, daß eine recht weiträumige Struktur entsteht. Im Vergleich hierzu hat der feste Schwefelwasserstoff eine kubisch dichteste Packung, bei der jede Molekel 12 nächste Nachbarn hat.

- (f) Der *metallische Zustand*. Die metallische »Bindung« ist eng mit der gewöhnlichen kovalenten Bindung aus einem Elektronenpaar verwandt. Jedes Atom in einem Metall bildet kovalente Bindungen aus, indem es mit seinen nächsten

Nachbarn gemeinsame Orbitale anteilig mit Elektronen beschickt. Nun übersteigt aber bei den Metallen die Zahl der bindenden Orbitale die Zahl der Elektronenpaare, mit denen man sie füllen könnte. Aus diesem Grunde stehen die kovalenten Bindungen in Resonanz mit den verfügbaren interatomaren Positionen. Bei einem Kristall erstreckt sich diese Resonanz durch die gesamte Struktur, wodurch deren Stabilität beträchtlich erhöht wird. Die leeren Orbitale (»Leitfähigkeitsbänder«) erlauben einen ungehinderten Fluß der Elektronen unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Feldes; dieses Phänomen bezeichnet man als metallische Leitfähigkeit.

20. Elektronengasttheorie der Metalle

Das Elektronen- oder Bändermodell für Festkörper hat seinen Ausgangspunkt in der Theorie der Metalle. Die große Gitterenergie der Metalle und deren hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit blieb bis zur Entdeckung des Elektrons 1895 ohne Erklärung. Im Jahre 1905 publizierte DRUDE eine Modellvorstellung, wonach ein Stück Metall wie eine dreidimensionale Potentialquelle oder ein Kasten aufzufassen ist, der ein frei bewegliches Elektronengas enthält. Wenn man ein äußeres elektrisches Feld anlegt, bewegen sich die Elektronen in Richtung des Gradienten des elektrischen Potentials; es fließt also ein elektrischer Strom. Die Leitfähigkeit σ ist das Verhältnis der Stromdichte \mathbf{j} (Stromstärke je Flächeneinheit) zur Feldstärke \mathbf{E} : $\sigma = \mathbf{j}/\mathbf{E}$. Wie wir bei der Diskussion der Ionenleitfähigkeit gesehen haben, ist außerdem $\sigma = N|Q|u$. Hierin sind N die Konzentration der Ladungsträger, $|Q|$ der absolute Wert ihrer Ladung und u ihre Beweglichkeit. Das DRUDEsche Modell könnte nun die elektrische Leitfähigkeit der Metalle erklären, wenn man annimmt, daß N gleich der Summe aller Valenzelektronen und daß die Beweglichkeit u so groß ist, daß die Elektronen über Hunderte von Atomabständen frei beweglich sind, ohne durch Zusammenstöße mit Kernen oder anderen Elektronen abgelenkt zu werden. Wenn dies alles zuträfe, wäre der Ausdruck *Elektronengas* nicht mehr nur eine phantasiereiche Redewendung; Elektronen in Metallen hätten dann kinetische Eigenschaften ähnlich jenen von Gasmolekeln.

Es ergab sich allerdings bald eine ernsthafte Einwendung gegen die DRUDEsche Theorie. Wenn sich Elektronen wirklich wie Gasmolekeln verhalten würden, sollte ihre kinetische Energie bei der Erwärmung eines Metalls zunehmen. In Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz der Energie (4-18) sollte die Translationsenergie eines Mols Elektronen $\frac{3}{2} LkT$ betragen. Hierin sind L die AVOGADROSche und k die BOLTZMANNsche Konstante. Wir würden also den folgenden Beitrag der Elektronen zur Molwärme der Metalle bekommen: $C_V^e := (\partial U/\partial T)_V = \frac{3}{2} Lk = \frac{3}{2} R$. Experimentell konnte aber keine elektronische Wärmekapazität dieser Größenordnung nachgewiesen werden. Die Molwärmen von Metallen liegen bei gewöhnlichen Temperaturen vielmehr in der Nähe des Wertes, den die alte Regel

von DULONG und PETIT angibt: $C_V^m \approx 3R \approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. («Das Produkt aus der spezifischen Wärme und der Molmasse der Elemente ist annähernd konstant und beträgt im Durchschnitt etwa $26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.») Diese Regel wird so interpretiert, daß die Atome in Festkörpern in drei Dimensionen um die jeweiligen Gitterpunkte schwingen können; auf jedes Atom entfällt also eine Energie von $3 kT$. – Bei sehr tiefen Temperaturen konnte ein kleiner Betrag für die Molwärme der Elektronen gemessen werden, und bei einigen Metallen (z. B. Nickel) schien bei sehr hohen Temperaturen der elektronische Anteil zur Molwärme zuzunehmen. Insgesamt jedoch konnte der von der DRUDESchen Theorie vorhergesagte Anteil der Elektronen an der gesamten Molwärme experimentell auch nicht angenähert bestätigt werden.

Dieses paradoxe Versagen der Elektronengasttheorie war in Wirklichkeit ein Versagen der statistischen Mechanik bei der Berechnung eines korrekten Wertes von C_V^m . Die Lösung des Problems, die zuerst von SOMMERFELD (1938) gegeben wurde, setzt eine gründliche Analyse und letztlich die Revision des BOLTZMANNschen Gesetzes der statistischen Mechanik voraus.

21. Quantenstatistik

Hier müssen wir zunächst bis zum Abschnitt 13-20 zurückgehen, in dem wir eine Lösung für die Bewegung eines Teilchens in einem dreidimensionalen Kasten gefunden hatten. Wir hatten dabei spinfreie Teilchen betrachtet, auf die das PAULIsche Ausschlußprinzip nicht angewandt werden konnte. Wenn wir also unter diesen Voraussetzungen und unter Vernachlässigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen N Elektronen auf die Energieniveaus der Abb. 13.15 verteilen sollen, dann müßten wir dies nach dem BOLTZMANNschen Verteilungsgesetz [5.29] tun:

$$N_i = g_i N_0 \exp(-\varepsilon_i/kT)$$

Dieser Ausdruck gibt uns die Zahl N_i der Elektronen in einem Niveau mit der Energie ε_i und dem Entartungsgrad g_i . Bei 0 K müßte für alle $i > 0$ $N_i = 0$ sein; alle Elektronen würden also das niedrigste Energieniveau $\varepsilon_0 = 0$ einnehmen. Nun können sich die Elektronen in Wirklichkeit gar nicht so verhalten, da sie Elementarteilchen mit dem Spin $s = 1/2$ sind; das Pauliprinzip erlaubt ja nur $2g_i$ Elektronen in jedem Energieniveau ε_i . Es muß also selbst beim absoluten Nullpunkt noch eine Vielzahl von besetzten Energieniveaus geben. Dabei werden die jeweils niedrigsten Energiezustände mit Elektronenpaaren besetzt, bis irgendein maximales Energieniveau E_F erreicht ist. Wenn wir nun die Verteilungsfunktion zeichnen, also die Wahrscheinlichkeit $p(E)$ der Besetzung eines Niveaus als Funktion der Energie E dieses Niveaus, dann finden wir das durch die gestrichelte Linie in Abb. 21.28 symbolisierte Ergebnis: Es ist $p(E) = 1$, bis wir das Niveau E_F erreichen; hernach wird $p(E) = 0$.

Diese Funktion $p(E)$ ist ein Beispiel für eine FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion. Wir haben sie immer dann zu erwarten, wenn Elementarteilchen, die dem Paulischen Ausschlußprinzip gehorchen, auf verschiedene Translationsenergieniveaus verteilt werden sollen. Bei jeder Temperatur oberhalb von 0 K wird ein bestimmter Bruchteil der Elektronen in höhere Energieniveaus wandern; bei Temperaturen, die immer noch klein sind im Verhältnis zu E_F/k , hat die Verteilungsfunktion das Aussehen der durchgezogenen Kurve in Abb. 21.28.

Der mathematische Ausdruck für die Verteilungsfunktion ist*

$$p(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad [21.18]$$

Als besonders wichtigen Fall wollen wir uns $p(E) = 1/2$ merken; dann ist $E = E_F$, wobei wir E_F die FERMI-Energie nennen. In Metallen stellt die FERMI-Energie ein effektives Grenzniveau für die erlaubten Energien von Elektronen dar.

Solange $E_F \gg kT$ ist, hat die $p(E)$ -Funktion die in Abb. 21.28 gezeigte allgemeine Form. Mit $E_F \leq kT$ wird die Verteilungsfunktion jedoch ähnlich der klassischen Boltzmannverteilung. Bei 1000 K ist $kT = 0,086$ eV. Für Natrium ist z. B. $E_F = 3,12$ eV; dies ist ein typischer Wert für ein Metall. Wir sehen also, daß das Elektronengas in Metallen dem quantenmechanischen (FERMI-DIRAC-Verteilungsgesetz folgt. Nun verstehen wir auch, warum das Elektronengas nicht nennenswert zur Molwärme der Metalle beiträgt. Wenn ein Metall erhitzt wird, kann ein beliebiges Elektron nur dann an Energie zunehmen, wenn es in ein höheres unbesetztes Energieniveau übergeht. Befindet sich aber unser Elektron – wie die meisten – tief im »FERMI-See«, dann sieht es über sich praktisch keine leeren Niveaus, da fast alle höheren Niveaus schon mit Elektronen angefüllt sind. Nur verhältnismäßig wenige Elektronen an der Spitze der Verteilungsfunktion können leere, höhere Niveaus finden, die sie besetzen können. Sie füllen dabei das aus,

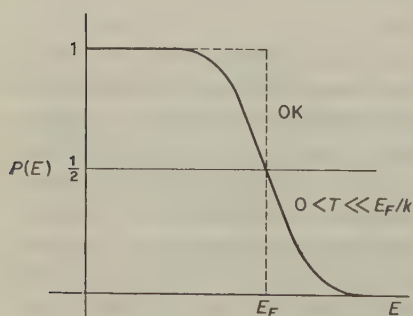


Abb. 21.28 Die Fermi-Diracsche Verteilungsfunktion für die Energien der Elektronen in einem Metall.

* Das Fermi-Diracsche Verteilungsgesetz kann unmittelbar aus der Großen Verteilungsfunktion abgeleitet werden. Dies ist nachzulesen in L. S. LANDAU und E. M. LIFSHITZ, Statistische Physik, 5. Aufl., Akademie Verlag, Berlin 1979. Die Ableitung zeigt, daß das maximale Energieniveau E_F gleich dem chemischen Potential des Elektrons ist: $E_F = \mu_e$.

was man den MAXWELLSchen Schwanz der *Fermi-Dirac-Verteilung* nennt. Bei gewöhnlichen Temperaturen ist die elektronische Wärmekapazität daher verschwindend klein.

22. Die Gitterenergie der Metalle

Die Kohäsion der Metalle im Gitter kann qualitativ gedeutet werden als das Ergebnis der elektrostatischen Anziehung zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen und den Elektronen, die ein bewegliches Fluidum bilden. Für eine quantitative Diskussion muß die SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Vielelektronensystem in einem periodischen elektrischen Feld gelöst werden, welches durch die Kristallstruktur des betrachteten Metalls vorgegeben ist.

Der Versuch, quantenmechanische Prinzipien auf den metallischen Zustand und auf die Eigenschaften von Metallen anzuwenden, wurde von E. P. WIGNER (1927) so kommentiert:

If I had a great calculating machine, I would perhaps apply it to the Schrödinger equation of each metal and obtain its cohesive energy, its lattice constants etc. It is not clear, however, that I would gain a great deal by this. Presumably, all the results would agree with the experimental values and not much would be learned from the calculation. What would be preferable, instead, would be a vivid picture of the behavior of the wave function, a simple description of the essence of metallic cohesion and an understanding of the causes of its variation from element to element. Hence the task which is before us is not a purely scientific one; it is partly pedagogic ... In fact, the principal purpose of accurate calculations is to assure us that nothing truly significant has been overlooked. (Nach G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton 1966, S. 352.)

Der im ersten Satz offenbarte Optimismus hat leider getrogen. In der Theorie des metallischen Zustands sind wir weiterhin auf Näherungsbetrachtungen angewiesen.

Abb. 21.29 a zeigt ein vereinfachtes, eindimensionales Modell einer Metallstruktur. Die Atomkerne sollen aus Natriumkernen mit einer Ladung von $+11$ bestehen. Die Position jedes Atomkerns stellt eine tiefe Potentialmulde für die Elektronen dar. Wenn diese »Schluchten« weit genug auseinanderliegen, fallen alle Elektronen in vorgegebene Positionen (Energieniveaus) an den Natriumkernen, so daß sich jeweils $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ -Konfigurationen ergeben, die typisch für isolierte Natriumatome sind. Dies ist die in Abb. 21.29 a gezeigte Situation.

In einem Metallverband sind nun die Potentialmulden nicht weit voneinander entfernt und auch nicht unendlich tief; die tatsächliche Situation ähnelt mehr der in Abb. 21.29 b gezeigten. Die Elektronen können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch die Potentialbarrieren hindurchtunneln; je höher das Energieniveau eines Elektrons ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Tunneleffekt. Ein Elektron, das einen solchen Platzwechselvorgang vollzogen hat, nimmt im nächsten Natriumatom dasselbe Niveau ein. Wir haben es also nicht mehr mit den Energieniveaus einzelner Natriumatome, sondern mit Niveaus im

ganzen Kristallverband zu tun. Nun sagt uns das PAULI-Prinzip, daß sich auf einem bestimmten Niveau, dessen Quantenzahlen bis auf die Spinquantenzahl gleich sind, nicht mehr als zwei Elektronen aufhalten können (Spin $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$). Sobald wir also zulassen, daß sich Elektronen mithilfe des beschriebenen Effekts durch die ganze Struktur bewegen, müssen wir die Vorstellung von scharf definierten Energieniveaus aufgeben. Das in einem einzelnen Natriumatom scharf definierte 1s-Niveau verbreitert sich bei einem Natriumkristall in ein Band dicht beieinanderliegender Energieniveaus. Dies gilt auch für die höheren Energieniveaus, wobei die so entstehenden Bänder immer breiter werden (Abb. 21.29b).

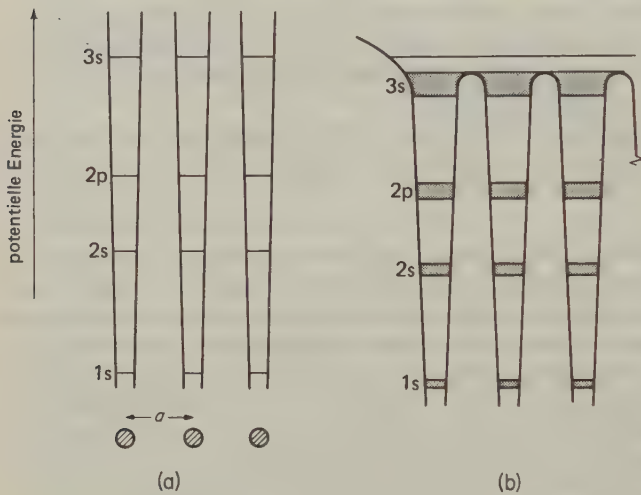


Abb. 21.29
Energieniveaus des Natriums. (a) Isolierte Atome; (b) Ausschnitt aus einem Natriumkristall. Aus den scharfen Energieniveaus im Atom werden beim Kristall breitere Energiebereiche (»Bänder«).

Jedes Atomorbital trägt mit *einem* Niveau zu einem solchen Band bei. In den tieferen Bändern (1s, 2s, 2p) haben wir gerade genug Niveaus, um die Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronen unterzubringen; diese Bänder sind also vollständig gefüllt. Wenn man ein äußeres elektrisches Feld anlegt, können sich die Elektronen in den gefüllten Bändern unter dem Einfluß des Feldes nicht bewegen. Wenn sie es tun wollten, dann müßten sie sich auf etwas höhere Niveaus begeben, und dies geht nicht, weil auch die etwas höheren Energieniveaus im jeweils betrachteten Band schon besetzt sind. Dies gilt auch für die Elektronen im obersten Niveau eines gefüllten Bandes, da es für diese ja keine höheren Niveaus in diesem Band mehr gibt, in die sie sich begeben könnten. Gelegentlich allerdings kann es vorkommen, daß ein Elektron in einem bestimmten Band (aufgrund der BOLTZMANNschen Energieverteilung) einen solchen Energiestoß bekommt, daß es aus seinem Band hinausfliegt und in irgendeinem höheren, nicht voll besetzten Band landet.

Wenden wir uns nun den Elektronen im obersten Band zu, dann finden wir eine andere Situation. Das 3s-Niveau ist nur halb aufgefüllt. Zwar kann ein Elektron im Innern des 3s-Bandes unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes

immer noch nicht wandern; direkt über ihm bis zur Oberfläche des 3s-»Sees« befinden sich ja ebenfalls Elektronen. In der Nähe der Oberfläche des aufgefüllten Bereiches können sich Elektronen jedoch schon durch geringfügige Energieaufnahme leicht in höhere, nicht völlig aufgefüllte Niveaus innerhalb des Bandes begeben. Tatsächlich hat sich das oberste Band in vertikaler Richtung so sehr verbreitert, daß die Gipfel der Potentialwälle erreicht werden und die Elektronen in den obersten Niveaus »überschwappen« können; diese Elektronen müßten sich also völlig frei durch die Kristallstruktur bewegen können. Nach diesem idealisierten Modell, in dem sich die Kerne stets an den Punkten eines perfekt-periodischen Gitters befinden, würde sich dem Fluß eines elektrischen Stromes kein Widerstand entgegenstellen. Der tatsächlich auftretende Widerstand wird durch die Abweichung von der perfekten Periodizität hervorgerufen. Eine auch bei Einkristallen zu beobachtende, sehr bedeutungsvolle Abweichung von dieser Periodizität stammt von den thermischen Schwingungen der Atomkerne. Diese Schwingungen »verstimmen« die scharfe Resonanz zwischen den elektronischen Energieniveaus und behindern damit den Fluß der Elektronen. Hiernach ist zu erwarten, daß der von diesem Mechanismus hervorgerufene elektrische Widerstand mit steigender Temperatur zunimmt.

Nach diesem Modell muß der Widerstand auch dann zunehmen, wenn man ein reines Metall mit irgendeiner anderen Komponente legiert; auch hier wird ja die regelmäßige Periodizität der Struktur durch andersartige Atome verringert. Eine Ausnahme von dieser Regel müßten die metallischen Substitutionsmischkristalle sein.

An dieser Stelle mögen dem Leser gewisse Bedenken kommen. Die hier entwickelten Vorstellungen sind zwar für einwertige Metalle wie Natrium sehr plausibel; wie verhält es sich aber mit Metallen, deren s-Niveaus völlig aufgefüllt sind? Ein

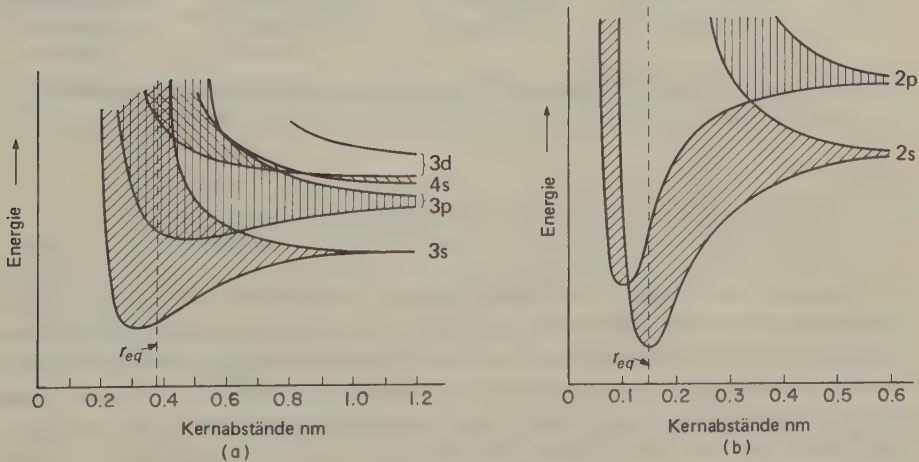


Abb. 21.30 Approximative quantenmechanische Berechnung der Bildung von Energiebändern bei der Zusammenfügung von Atomen zu einem Kristall. (a) Natrium; (b) Diamant.

Beispiel hierfür wäre das Magnesium mit zwei 3s-Elektronen, das bei strenger Anwendung dieser Vorstellungen ein Isolator sein müßte. Nun zeigten genauere Berechnungen, daß in solchen Fällen das 3p-Band niedrig genug liegt, um mit dem obersten Niveau des 3s-Bandes zu überlappen; auf diese Weise werden für die Leitfähigkeitselektronen zahlreiche leere Niveaus zur Verfügung gestellt. Dies trifft auch schon für Alkalimetalle zu. Fügt man Natriumatome, aus größerem Abstand kommend, zu einem Gitter zusammen, dann verbreitern sich die 3s- und 3p-Bänder so sehr, daß sie einen breiten Überlappungsbereich zeigen (Abb. 21.30). Die Kernabstände im Natriumgitter bei 1,013 bar Druck und 298 K betragen $r_{eq} = 0,38$ nm. Unserer Abbildung können wir entnehmen, daß bei diesem Abstand zwischen dem 3s- und dem 3p-Band keine Energielücke mehr besteht. Im Gegensatz hierzu zeigt z. B. der Diamant (bei $r_{eq} = 0,15$ nm) eine große Energielücke zwischen dem gefüllten Valenzband und dem leeren Leitfähigkeitsband.

Elektrische Leiter sind also gekennzeichnet entweder durch die nur partielle Auffüllung von Bändern oder durch die Überlappung der obersten Bänder. Isolatoren haben vollständig aufgefüllte niedere Niveaus mit einer breiten Energielücke zwischen dem höchsten aufgefüllten Niveau und dem niedrigsten, leeren Leitfähigkeitsband. Abb. 21.31 gibt eine schematische Darstellung dieser Modelle.

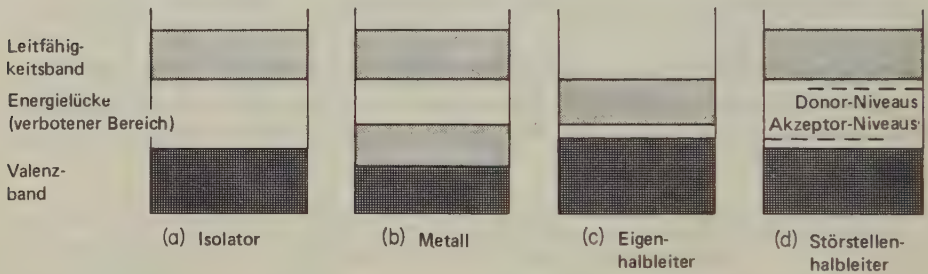


Abb. 21.31 Schematische Bändermodelle für das elektrische Verhalten von Festkörpern.

23. Wellenfunktionen für Elektronen in Festkörpern

Die Existenz von Bändern mit nahe beieinanderliegenden Energieniveaus, die durch verbotene Energiebereiche (Zonen) getrennt sind, gilt für Kristalle; sie wurde qualitativ aus dem einfacheren Modell diskreter Energiezustände für Elektronen in isolierten Atomen abgeleitet. Eine auf diesem Modell beruhende, quantitative Näherungsrechnung nennt man die *tight-binding-Approximation*. Es ist jedoch auch möglich, vom freien Elektronengas und einem vorgegebenen Gitter von Atomkernen auszugehen und die Existenz von Energiebändern mit dazwischenliegenden, verbotenen Zonen aus dem Effekt des periodischen Potentials

der Atomkerne herzuleiten. Aus einem grundlegenden Theorem der Differentialgleichungen* können wir das wichtige Ergebnis herleiten:

Wenn $\psi_0(x)$ eine Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung für ein freies Elektron ist, dann läßt sich stets eine Lösung für die Bewegung des Elektrons in einem periodischen Potential $U(x)$ mit einer Periode a [d.h. $U(x) = U(x - a)$] in der folgenden Form erhalten:

$$\psi(x) = \psi_0(x)u(x - a) \quad [21.19]$$

Hierin hat $u(x - a)$ dieselbe Periode a wie das Potential U .

In der Theorie der Festkörper nennt man dieses Ergebnis das **BLOCHsche Theorem**; Funktionen der Form [21.19] nennt man *Blochfunktionen*. Sie bilden die mathematische Basis vieler quantenmechanischer Berechnungen von Kristalleigenschaften.

Eine Lösung für das freie Elektron als eine sich ausbreitende Welle hatten wir schon in 13-19 [13.55] in der folgenden Form erhalten:

$$\psi_0 = e^{ikx}$$

wobei $k = 2\pi\bar{v} = 2\pi/\lambda = 2\pi p/h$ ist. Hierin sind λ die DE-BROGLIE-Wellenlänge und p der Impuls des Elektrons. Die Blochfunktion erhält dann die folgende Form:

$$\psi(x) = e^{ikx}u(x - a)$$

Da u sich periodisch ändert (mit der Periode a des Potentials), kann es zu einer FOURIERreihe entwickelt werden:

$$u(x - a) = \sum A_n e^{-2\pi i n x/a}$$

Wenn das Störpotential $U(x - a)$ klein ist, können wir, den Fall $k = \pi n/a$ ausgenommen, die Terme nach A_0 vernachlässigen. Es ist also näherungsweise:

$$\psi = A_0 e^{ikx} + A_n e^{ik_n x} \quad [21.20]$$

Hierin ist $k_n = k - 2\pi n/a$. Wir tragen nun die Energie E der Elektronen gegen die verschiedenen Werte von k ab. Da $p = \hbar k/2\pi$ ist, gilt für das freie Elektron:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad [21.20a]$$

Dies ist die Gleichung einer Parabel (Abb.21.32). Das periodische Potential

* Das FLOQUETSche Theorem; siehe z. B. E. T. WHITTAKER und G. N. WATSON, *Modern Analysis*, Cambridge University Press 1952.

wirkt sich so aus, daß verbotene Energiezonen bei $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a \pm \dots n\pi/a$ entstehen.

Für die niedrigeren Werte von k fällt die Kurve $E(k)$ mit der Parabel für freie Elektronen zusammen. Wenn sich jedoch k dem Wert von $\pm\pi/a$ nähert, nimmt die Steigung der Funktion $E(k)$ ab, bis bei $k = \pm\pi/a$ eine Diskontinuität der Werte von E über einen bestimmten Bereich von Werten eintritt. Diese stellen die *verbotenen Energiezustände* für das Elektron in der periodischen Struktur dar. Einem Band mit erlaubten Energiezuständen folgt also eine Lücke, anschließend kommt wieder ein erlaubtes Band usw.

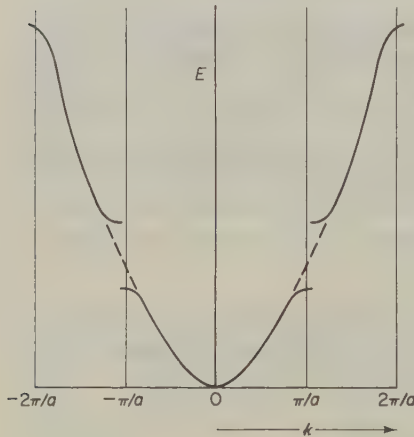


Abb. 21.32 Darstellung der Bewegung eines Elektrons im eindimensionalen periodischen Potential der Gleichung [21.20]. Der Bereich der erlaubten k -Werte von $-\pi/a$ bis π/a ist die erste Brillouin-Zone für dieses System. Eine durchgehende Parabel (Verbindung der unterbrochenen Kurvenstücke durch die gestrichelten Linien) würde die Energiekurve des freien Elektrons [21.20a] bedeuten.

Die Voraussetzung für eine Diskontinuität in der Energie, $k = \pm n\pi/a$, ist nichts anderes als die BRAGGSche Bedingung $n\lambda = 2d\sin\theta$; es ist nämlich $k = 2\pi/\lambda$ und $a = d\sin\theta$, mit $\theta = 90^\circ$ für den eindimensionalen Fall. Die Diskontinuitäten treten bei solchen Wellenlängen auf, bei denen die auf eine Kette von Atomen auftreffenden Elektronen der BRAGGSchen Beugungsbedingung genügen. Elektronen mit diesen Wellenlängen können also das Gitter nicht durchsetzen, sondern werden (im BRAGGSchen Sinne) »reflektiert«.

Die erlaubten Energiebänder nennt man Brillouin-zonen. Diese Zonen existieren im k -Raum; dies ist nach [21.9] und [21.10] eindeutig ein reziproker Raum oder FOURIER-Raum. Beim eindimensionalen Modell sind die Brillouin-zonen also Segmente eines eindimensionalen Fourier-raums für die Elektronen. Die erste Zone erstreckt sich von $k = -\pi/a$ bis $k = +\pi/a$. Die zweite Zone ist der k -Raum von $-2\pi/a$ bis $-\pi/a$ plus dem von π/a bis $2\pi/a$. Dieses Konzept läßt sich ohne weiteres auf den dreidimensionalen Raum ausdehnen. Die Brillouin-zonen sind dann Volumina im k -Raum, welche von Ebenen begrenzt sind, für die die folgende Bedingung gilt:

$$k_x n_1 + k_y n_2 + k_z n_3 = \frac{\pi}{a} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Dies sind aber gerade die Werte für $k(k_x, k_1, k_f)$, bei denen BRAGGSche »Reflexion« auftreten würde*.

24. Halbleiter

Festkörper lassen sich aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit in drei Klassen einteilen:

- (1) *Metallische Leiter*. Diese bieten, bei angelegter Potentialdifferenz, dem Fluß der Elektronen nur einen geringen Widerstand. Der spezifische Widerstand von Metallen liegt bei Zimmertemperatur im Bereich von $10^{-6} \dots 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$; er nimmt mit steigender Temperatur zu.
- (2) *Isolatoren*. Diese zeigen nur eine äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit; ihr spezifischer Widerstand liegt bei Zimmertemperatur zwischen 10^8 und $10^{20} \Omega \cdot \text{m}$.
- (3) *Halbleiter*. Der spezifische Widerstand von Halbleitern liegt zwischen dem der Metalle und dem der Isolatoren; er nimmt mit steigender Temperatur ab, gewöhnlich mit $e^{\varepsilon/kT}$.

Die elektrischen Eigenschaften von Kristallen hängen von der Größe der verbotenen Zone zwischen dem aufgefüllten Valenzband und den höheren Leitfähigkeitsbändern ab. Eine Methode zur Bestimmung dieser Zone ist die Bestimmung der *Absorptionskante*, nämlich der Wellenlänge, bei der in der kristallinen Substanz die Absorption beginnt. Die zugehörige Energie entspricht der für die Anhebung eines Elektrons von der Spitze des aufgefüllten Valenzbandes zum untersten Niveau des Leitfähigkeitsbandes notwendigen Energie. Für Kristalle mit der Siliciumstruktur wurden die folgenden Werte für die Zonenbreite ε (Bandlücke) bestimmt:

C (Diamant): 5,2 eV Si: 1,09 eV Ge: 0,60 eV Sn (grau): 0,08 eV

Das Verhältnis der Zahl der Elektronen, die durch thermische Anregung bis ins Leitfähigkeitsband angehoben wurden, zur Zahl der Elektronen im Valenzband wird durch den BOLTZMANNschen Faktor $e^{-\varepsilon/2kT}$ bestimmt. Beim Diamanten ist der Wert von ε so hoch, daß Elektronen durch thermische Anregung nur selten das Leitfähigkeitsband erreichen; Diamant ist also ein guter Isolator. Beim Silicium und Germanium liegt dieser Wert jedoch wesentlich niedriger, so daß eine beträchtliche Zahl von Elektronen durch thermische Anregung vom Valenzband ins Leitfähigkeitsband angehoben werden (*Leitungselektronen*). Diese Kristalle sind typische *Eigenhalbleiter*.

Wenn ein Elektron in einem Eigenhalbleiter ins Leitfähigkeitsband springt, hinterläßt es ein *Loch* im Valenzband. Elektronen in einem ganz aufgefüllten Valenz-

* Für eine genauere Diskussion mit Beispielen siehe W. J. MOORE, *Seven Solid States*, Benjamin, New York 1967; *Der feste Zustand*, Vieweg, Braunschweig 1977.

band leisten keinen Beitrag zur Leitfähigkeit. Sobald aber solche Löcher auftreten, finden Elektronen aus tieferen Zuständen leere, höhere Niveaus und können auf diese Weise zur Leitfähigkeit beitragen. Ein Loch in einem Band negativer Elektronen ist aber nichts anderes als eine positive Punktladung. Der Sprung eines Elektrons in solch ein Loch ist äquivalent dem Sprung einer positiven Ladung in die vom Elektron freigegebene Position. Wir können daher die Bewegung von Elektronen in einem fast aufgefüllten Band so behandeln, als ob die Löcher positive Ladungen wären, die sich in einem fast leeren »Löcherband« befinden. Elektronen und Löcher (*Defektelektronen*) haben nicht nur entgegengesetzte Ladung, sie können auch verschiedene effektive Beweglichkeiten u_- und u_+ besitzen. Wenn C_- und C_+ die Konzentrationen von Elektronen und Löchern sind, dann gilt für die elektrische Leitfähigkeit:

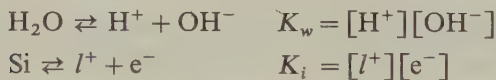
$$\kappa = |e|(C_- u_- + C_+ u_+) \quad [21.21]$$

Hierin ist $|e|$ der Betrag der Elektronenladung. Bei reinem Silicium sollten wir erwarten, daß $C_- = C_+$ ist. Bei anderen Substanzen weichen die beiden Werte jedoch beträchtlich voneinander ab. Bei $C_- > C_+$ sprechen wir von *Überschußhalbleitern* (*n*-Halbleiter, $n \triangleq$ negativ), bei $C_- < C_+$ von *Defekthalbleitern* (*p*-Halbleiter, $p \triangleq$ positiv).

Eine Anhebung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband kann nicht nur durch thermische Energie, sondern in bestimmten Fällen auch durch Bestrahlung mit Licht erreicht werden (*innerer Photoeffekt*).

25. Dotierung von Halbleitern

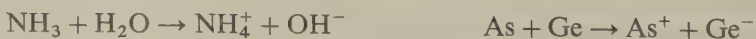
Es gibt eine Analogie zwischen einem Eigenhalbleiter wie Silicium und einem schwach ionisierten Lösemittel wie Wasser:



Hierin symbolisiert l^+ ein positives Loch. Für hochgereinigtes Silicium (Eigenhalbleiter) gilt:

$$[l^+] = [e^-] = K_i^{1/2} = A(T) \cdot e^{-\epsilon/2kT}$$

Die Lösung einer schwachen Base in Wasser entspricht dann einer Lösung von Atomen wie As, Sb, P in Silicium oder Germanium. Diese zur Dotierung verwendeten Elemente haben mehr Valenzelektronen als das Silicium oder Germanium. Es besteht die folgende Analogie:



Der Lösung einer schwachen Säure in Wasser entspricht eine Lösung solcher Atome (z. B. Bor oder Indium) in Silicium oder Germanium, die weniger Valenzelektronen haben als Si oder Ge. Es besteht die folgende Analogie:

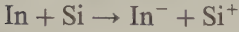


Abb. 21.33 zeigt die Dotierung von Silicium; die zugehörigen Donor- und Akzeptorniveaus waren in Abb. 21.31 gezeigt.

Wenn in einem Siliciumgitter ein Si-Atom durch ein P-Atom ersetzt wird, können sich vier der Valenzelektronen des P in das Valenzband eingliedern; das fünfte Elektron muß sich jedoch auf irgendein höheres Niveau begeben. In diesem Fall liegt dieses höhere Energieniveau nur um 0,012 eV unter dem Niveau des Leitfähigkeitsbandes. Die in den *Donorniveaus* sitzenden Elektronen können also leicht durch thermische Anregung auf ein Leitfähigkeitsband angehoben werden. Auf diese Weise hat der dotierte Halbleiter gegenüber dem reinen Eigenhalbleiter Silicium eine beträchtlich erhöhte Leitfähigkeit. Halbleiter dieser Art (Si dotiert mit P) nennt man *n*-Halbleiter, weil die Mehrzahl der Ladungsträger negativ geladen ist (Elektronen). Ein Dotierelement wie P oder As, das Elektronen an das Leitfähigkeitsband abgeben kann, nennt man einen *Donor*; die zusätzlichen Energieniveaus direkt unterhalb des Leitfähigkeitsbandes nennt man *Donorniveaus*. Wenn das Dotierelement weniger Valenzelektronen als der Eigenhalbleiter (Si, Ge) besitzt (B oder In), dann entsteht eine Struktur wie in Abb. 21.33 b.

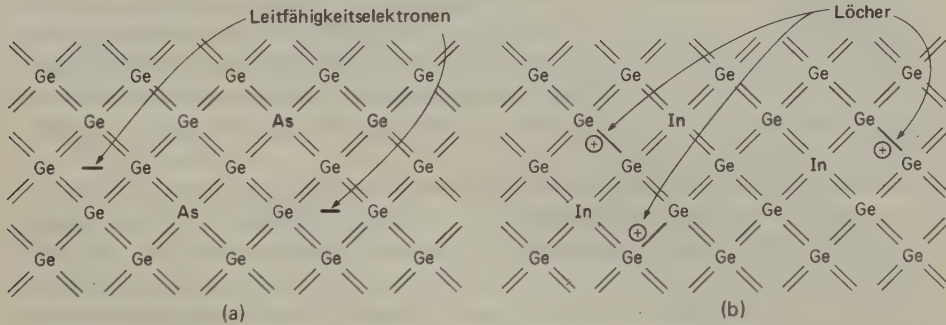


Abb. 21.33 Schema der Überschuß- oder Defektleitung. (a) Das Ge-Gitter wurde mit Spuren von Elementen der V. Gruppe (Donoren) dotiert; (b) Dotierung mit Elementen der III. Gruppe (Akzeptoren).

In den tetraedrischen Bindungen um das B-Atom herum fehlt also ein Elektron. In der verbotenen Zone muß also ein neues Niveau auftreten. Bei der Einlagerung von B in Si liegt dieses Niveau nur um 0,01 eV über dem obersten Niveau des Valenzbandes. Elektronen können also leicht thermische Sprünge vom obersten Niveau des Valenzbandes in das leere *Akzeptorniveau* machen. Die im Valenz-

band auftretenden positiven Löcher erhöhen die elektrische Leitfähigkeit beträchtlich; mit Bor dotiertes Silicium wird also ein *p-Halbleiter*.

Tab. 21.4 zeigt einige Ionisationsenergien von Dotierelementen in Silicium und Germanium.

	in Silicium	in Germanium
Donoren		
Li ⁺	0,0093	0,033
P ⁺	0,012	0,045
As ⁺	0,0127	0,049
Sb ⁺	0,0096	0,039
Akzeptoren		
B ⁻	0,0104	0,045
As ⁻	0,0102	0,057
In ⁻	0,0112	0,16
Ca ⁻	0,04	0,49

Tab. 21.4 Ionisationsenergien von Dotierelementen in Silicium und Germanium (in eV).

26. Nichtstöchiometrische Verbindungen

Es gibt eine ganze Reihe von Verbindungen, deren Zusammensetzung sich bei genauer Analyse als nichtstöchiometrisch erweist. So enthält Zinkoxid gewöhnlich mehr Zn als O, während Nickeloxid (NiO) gewöhnlich mehr O als Ni enthält. Eine solche nichtstöchiometrische Zusammensetzung ist auf den zusätzlichen Einbau von Atomen in den Kristall, z. B. in Zwischengitterplätzen, oder auf Leerstellen* im Gitter zurückzuführen.

Es gibt eine Reihe von Hinweisen dafür, daß das überschüssige Zink in ZnO hauptsächlich auf Zwischengitterplätzen sitzt. Im Gegensatz hierzu ist der Sauerstoffüberschuß im NiO hauptsächlich auf Ni²⁺-Leerstellen zurückzuführen. Im NiO und ZnO sind die Abweichungen von der Stöchiometrie, selbst bei Temperaturen bis 1000 °C, ziemlich klein, nämlich etwa 0,1 Atom-%. Bei anderen Metalloxiden und Metallchalkogeniden können die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung jedoch wesentlich größer sein.

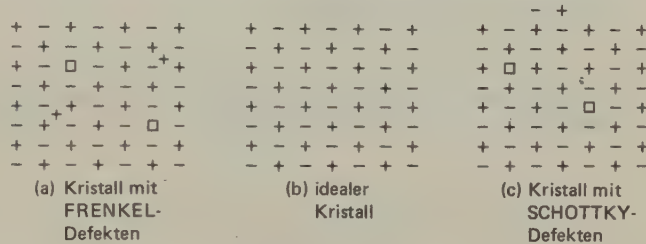
Das überschüssige Zn im ZnO wirkt als typischer Donor und führt zu *n*-Leitfähigkeit. Beim NiO gehören zu jeder Ni²⁺-Leerstelle zwei Ni³⁺-Ionen (an irgendeiner anderen Stelle des Gitters), um die Elektroneutralität zu wahren. Hierdurch entstehen typische Akzeptorniveaus, die zu *p*-Leitfähigkeit führen.

* Wir unterscheiden in der Nomenklatur zwischen einer *Leerstelle* und einem *Loch*. Erstere kommt durch das Fehlen eines Atoms oder Ions an einer Stelle zustande, wo es eigentlich hingehört. Ein Loch bedeutet die Abwesenheit eines Elektrons in einem Valenzband oder bindenden Orbital.

27. Punktdefekte

Im Jahre 1896 zeigte der englische Metallurg ROBERTS-AUSTEN, daß Gold bei 300°C in Blei schneller diffundiert als Natriumchlorid bei 15°C in Wasser. Dies ist nur *ein* Beispiel für die überraschende Leichtigkeit, mit der Atome manchmal im festen Zustand wandern können. Die Untersuchung von Geschwindigkeitsvorgängen wie Diffusion, Sintern und Tempern in Luft (Anlaufenlassen) liefert weitere Beweise für diese Tatsache. Etwas problematisch war die Auffindung einer plausiblen Theorie. Platzwechselvorgänge als Hauptursache für diese Phänomene waren wenig wahrscheinlich, da die hierfür benötigte Energie ziemlich hoch ist. Wahrscheinlichere Mechanismen wurden von I. FRENKEL (1926) und W. SCHOTTKY (1930) vorgeschlagen. Beide Modelle gehen von der Annahme von *Punktdefekten* in Kristallen aus. Der von FRENKEL zunächst für das Silberchlorid vorgeschlagene Defekt (Abb. 21.34a) besteht darin, daß ein Ag^+ -Ion seinen Gitterplatz verlassen

Abb. 21.34
Inhärente Punktdefekte
in Kristallen.



hat und an einem Zwischengitterplatz sitzt. Ein Kristall mit Frenkeldefekten enthält also eine Anzahl von Gitterleerstellen und besetzten Zwischengitterplätzen. Schottkydefekte unterscheiden sich von den ersteren dadurch, daß beim Aufbau eines Gitters bestimmte Gitterplätze gar nicht besetzt wurden; zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität müssen den positiven Gitterleerstellen negative Gitterleerstellen mit derselben Zahl von Ladungen entgegenstehen. Einen Schottkydefekt zeigt die Abb. 21.34c für den Fall des Natriumchlorids.

Die beiden hier beschriebenen Defekte sind inhärente oder *Eigendefekte*; durch sie wird die Stöchiometrie des Kristalls nicht geändert. Es ist leicht zu sehen, daß Defekte dieser Art die Diffusion von Atomen oder Ionen in einem Kristall erheblich erleichtern. Eine unter Benützung von Leerstellen stattfindende Diffusion bedarf einer erheblich geringeren Aktivierungsenergie als eine Diffusion nach dem Mechanismus der Platzwechselvorgänge. Beim letzteren muß jeweils eines der beiden Atome auf einen energetisch höher liegenden Zwischengitterplatz, bevor das andere Atom die freigewordene Stelle besetzen kann*.

Wir können die Konzentration solcher Defekte durch einfache statistische Betrachtungen berechnen. Um einen bestimmten Defekt hervorzurufen, müssen wir

* Es gibt Schiebespiele mit wenigen Leerstellen, bei denen durch systematische Verschiebung aus einem ungeordneten ein geordneter Zustand hergestellt werden muß. Diese Spiele stellen ein sehr gutes zweidimensionales Modell für eine Rekristallisation im festen Zustand unter Verwendung von Gitterleerstellen dar.

eine Energie ΔU aufwenden; gleichzeitig tritt wegen der Verringerung der Ordnung im Kristallgitter ein Entropiezuwachs von ΔS ein. Wenn ein Kristall N Gitterplätze und n Defekte enthält, gilt für die Entropiezunahme im Vergleich zur Entropie des fehlerfreien Kristalls:

$$\Delta S = k \ln W = k \frac{\ln N!}{(N-n)!n!}$$

Wenn wir die Energiezunahme je Defekt mit ε bezeichnen und den Energiebeitrag durch eine Änderung der Schwingungsfrequenzen in der Umgebung des Defektes vernachlässigen, dann gilt für die Änderung der HELMHOLTZschen freien Energie:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta A = n\varepsilon - kT \frac{\ln N!}{(N-n)!n!}$$

Im Gleichgewicht muß sein: $(\partial \Delta A / \partial n)_T = 0$. Durch Anwendung der STIRLING-Formel ($\ln X! \approx X \ln X - X$) erhalten wir:

$$\ln \frac{n}{N-n} = -\varepsilon/kT$$

Für $n \ll N$ gilt:

$$n = N e^{-\varepsilon/kT} \quad [21.22]$$

Mit $\varepsilon = 1$ eV und $T = 1000$ K z. B. wird

$$n/N \approx 10^{-5}$$

Für ein einzelnes Paar von Leerstellen wird der Ausdruck für die Zahl der Möglichkeiten zur Bildung des Defektes quadriert, und wir erhalten schließlich für Schottkydefekte:

$$n = N e^{-\varepsilon/2kT} \quad [21.23]$$

Für Frenkeldefekte gilt entsprechend

$$n = (NN')^{1/2} e^{-\varepsilon/2kT} \quad [21.24]$$

Hierin bedeutet N' die Zahl der verfügbaren Zwischengitterplätze.

28. Lineare Defekte: Versetzungen

In diesem und im folgenden Abschnitt befassen wir uns mit Formänderungen an Kristallen, insbesondere Metallen. Abb. 21.35 zeigt schematisch die Spannungs-Dehnungs-Kurve für ein Metall. Innerhalb eines gewissen Bereiches ist die Dehnung dem angelegten Zug proportional (linearer Teil der Kurve); der Effekt ist eine *elastische Deformation*. Wenn man innerhalb dieses Bereiches die Zugkraft auf null reduziert, zieht sich das Material auf seine ursprüngliche Länge zusammen. Bei länger anhaltender Zugspannung kann jedoch als Folge des *Gleitens* eine permanente Formänderung zurückbleiben. Bei kurzzeitig wirkenden Kräften beginnt die irreversible Deformation, die wir *plastische Deformation* nennen, erst bei einer bestimmten, kritischen Zugspannung. Technische Beispiele für die plastische Deformation sind sämtliche Präge- und Tiefziehvorgänge (Prägen von Münzen, Ziehen von Kochtöpfen und Autokarosserien).

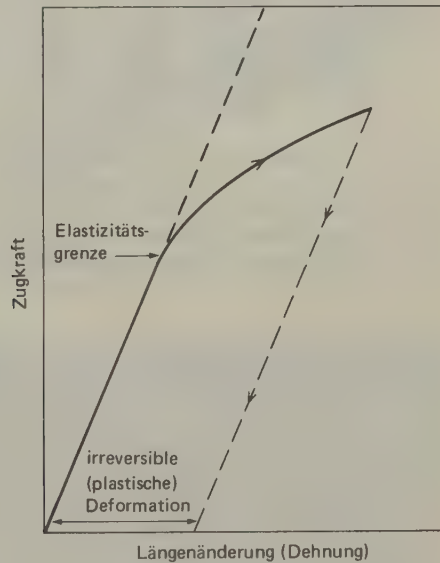


Abb. 21.35 Schematisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Metallstabes.

Unser Problem bei der Deformation von Metallen ist nicht etwa, daß Metalle so hart und zäh sind, sondern warum ihre mechanischen Eigenschaften nicht noch viel besser sind. Die berechnete Elastizitätsgrenze eines perfekten Kristalls liegt $10^2 \cdots 10^4$ mal höher als die tatsächlich beobachtete Grenze. Es müssen also irgendwelche Unvollkommenheiten oder Defekte in den realen kristallinen Stoffen auftreten, welche schon bei vergleichsweise niedrigen Zugkräften zu einer plastischen Deformation führen.

Eine Lösung dieses Problems wurde 1934 weitgehend unabhängig von TAYLOR, OROWAN und POLANYI erarbeitet. Reale Kristalle enthalten Defekte, die man heute *Versetzungen* nennt. MOTT hat diese Defekte – beim zweidimensionalen Modell – einmal mit Teppichfalten verglichen. Diesem Bild am ehesten entspricht die in

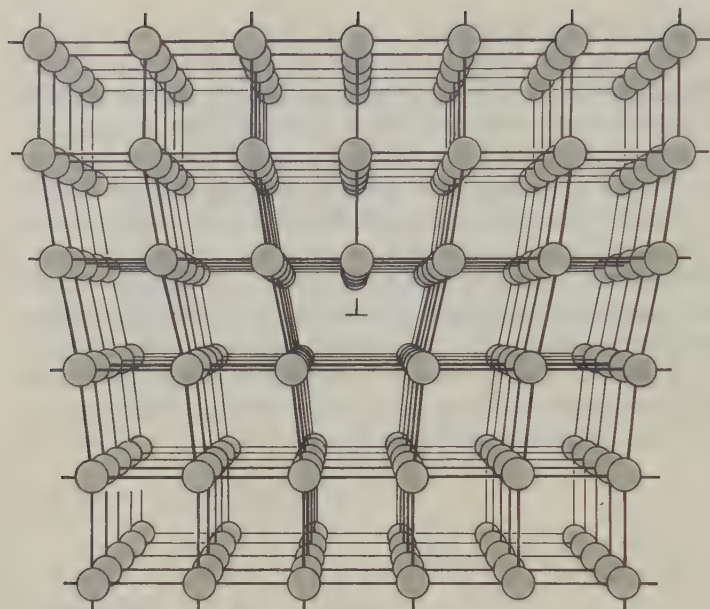


Abb. 21.36 Modell einer Stufenversetzung. Die Versetzungslinie steht senkrecht zur Papierebene an dem mit \perp markierten Punkt. Die Deformation entsteht durch die Einfügung einer zusätzlichen Atomschicht von oben her bis zur Hälfte des Modells. Die Atomabstände im oberen Teil des Modellkristalls sind verkleinert, die im unteren Teil vergrößert. (N. B. Hannay, *Solid State Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1967.)

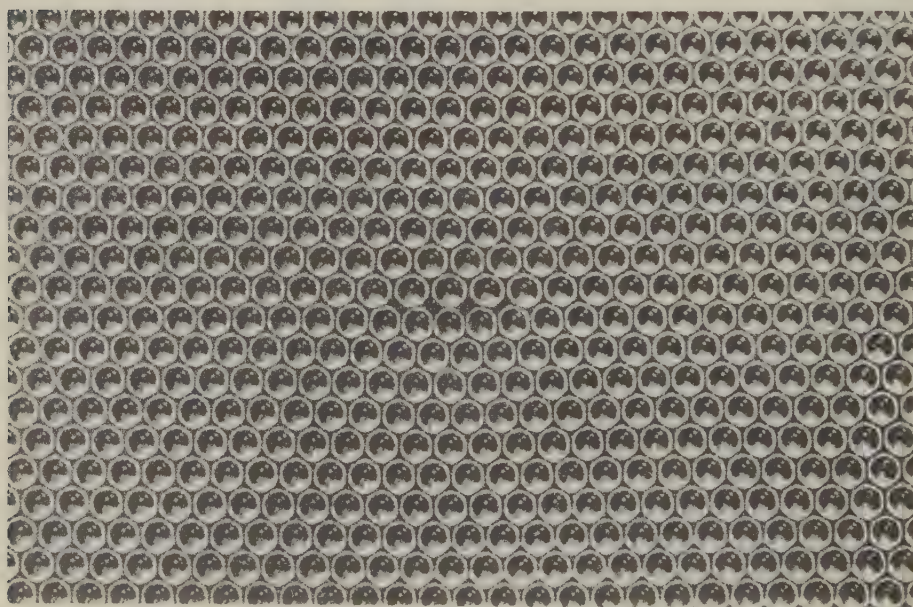


Abb. 21.36 an einem Schnitt durch die dreidimensionale Kristallstruktur gezeigte *Stufenversetzung*. Die Versetzungslinie steht senkrecht auf der Ebene des Schnitts im Koordinatenursprung. Durch die Anwesenheit dieser Versetzung läßt sich der Kristall leicht durch die gleichzeitige, gleitende Versetzung einer Ebene von Atomen deformieren.

Abb. 21.37 zeigt als makroskopisches Bild einer Versetzung dieser Art eine zweidimensionale Schicht aus Seifenblasen mit einer Stufenversetzung (in der Mitte des Bildes).

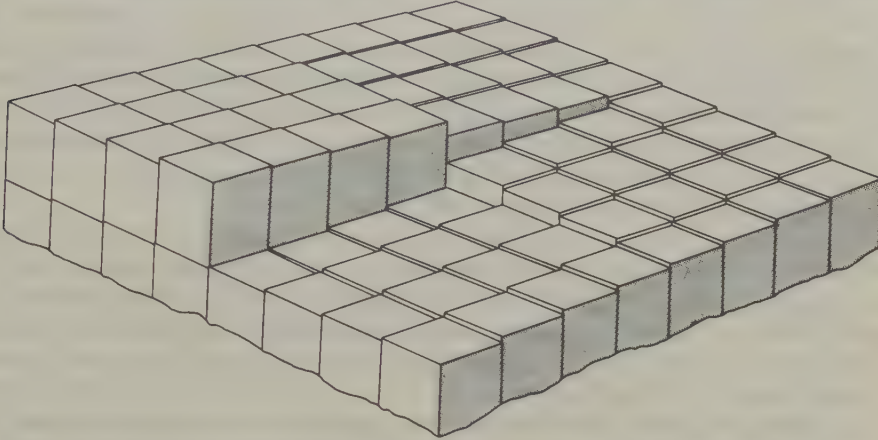


Abb. 21.38 Modell einer schraubenförmigen Versetzung, wie sie sich an der Oberfläche eines Kristalls bemerkbar macht. (Eine solche Versetzung erfaßt natürlich große Kristallbereiche.) Die Atome (oder Molekeln) werden durch kleine Würfel dargestellt.

Die andere grundlegende Art einer Versetzung ist die *Schraubenversetzung*. Derartige Versetzungen lassen sich an der Oberfläche oder an Bruchflächen von Kristallen beobachten; ein Modell zeigt Abb. 21.38.

29. Auf Versetzungen zurückzuführende Effekte*

Sogar ein metallischer Einkristall kann so gebogen werden, daß gekrümmte Kristallflächen entstehen. Eine solche irreversible Verbiegung wird erst durch die Versetzungen in der Kristallstruktur möglich. Dasselbe Problem löst ein Maurer, wenn er aus rechteckigen Ziegelsteinen einen Bogen mauern soll. Die Lösung be-

* Dieser Abschnitt stellt ein gekürztes Kapitel aus dem Buch von W. J. MOORE, *Seven Solid States*, dar; deutsch: *Der feste Zustand*, Vieweg, Braunschweig 1977.

Abb. 21.37 Viele der Struktureigenschaften von Kristallen lassen sich an zweidimensionalen Schichten von Seifenblasen auf der Oberfläche von Seifenlösungen zeigen [W. L. Bragg, J. F. Nye, *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* 190 (1947) 474]. Die Photographie (von W. M. Lomer) zeigt eine Stufenversetzung in einer Schicht von Seifenblasen gleicher Größe. (Die Versetzung läßt sich am besten erkennen, wenn man das Buch um 30° in Uhrzeigerrichtung dreht und die Abb. unter kleinem Winkel betrachtet.)

steht darin, von Schicht zu Schicht in Richtung auf die konvexe Seite einen Ziegelstein zuzulegen ($N, N + 1, N + 2$ usw.).

Die Kohäsionskräfte zwischen den Atomrümpfen in einem metallischen Kristall bieten einer gleitenden Bewegung der Versetzungen nur einen geringen Widerstand, und nur ein Kristall ohne Versetzungen besäße die theoretische, maximale Resistenz. Unter gewissen Bedingungen gelingt es, feine, einkristalline, metallische Whisker (nadelförmig gewachsene Kristallite) zu züchten, die praktisch frei von Versetzungen sind. Reine Eisenwhisker zeigen Zugbeständigkeiten bis $1,4 \cdot 10^{12} \text{ N m}^{-2}$ im Vergleich zu höchstens $3 \cdot 10^{11} \text{ N m}^{-2}$ für den besten Stahldraht. Das vielleicht unerreichbare Ziel der Metallurgen ist es, Metalle in so hoher Reinheit zu erzeugen, daß sie ihre theoretischen Festigkeitseigenschaften auch bei praktischen Anwendungen behalten. Eine sehr bedeutsame Entwicklung in diesem Zusammenhang sind die durch Karbonisierung von orientierten Polymerfasern gewonnenen Graphitfasern, die eine sehr hohe eindimensionale Ordnung und überragende Festigkeitseigenschaften besitzen*.

Die bleibende Deformation von Metallen besteht nicht nur im Gleiten schon vorhandener Versetzungen; der so ermöglichte Deformationsvorgang produziert selbst weitere Versetzungen. Es gibt eine ganze Anzahl verschiedener Mechanismen für die Vermehrung von Versetzungen; die meisten von ihnen beruhen auf dem Vorhandensein einer bestimmten Strukturbesonderheit im Kristall, die das Gleiten einer Versetzung verhindert.

Der einfachste Mechanismus für die Vermehrung von Versetzungen wurde 1950 von FRANK und READ beschrieben. Er beruht, ganz grob gesprochen, auf der Bildung von *Versetzungsschleifen* durch mechanischen Druck auf kurze Segmente von Versetzungen, die in ihrer Gleitbewegung gehindert sind (*Frank-Read-Quellen*).

Wir beginnen nun zu verstehen, warum nicht selten durch die Zugabe einer kleinen Menge an bestimmten Legierungsbestandteilen (Kohlenstoff in Eisen, Kupfer in Aluminium, Beryllium in Kupfer) eine so beträchtliche Steigerung der mechanischen Festigkeit erzielt wird. Da die Deformierung eines Metalls auf den Gleitbewegungen in Versetzungen beruht, wird jeder Mechanismus, der eine solche Gleitbewegung verhindert, den mechanischen Widerstand des Metalls gegenüber einer Deformation erhöhen. Baut man ein andersartiges Atom in eine Metallstruktur ein, dann wird dieses danach trachten, sich in eine Position mit minimaler freier Energie zu begeben. Für Fremdatome stellen aber Positionen im Bereich von Versetzungen solche Plätze mit niedriger freier Energie dar. Ein in geringer Menge zugefügter Legierungsbestandteil wird also nicht selten die Neigung haben, sich bei der Erstarrung der Schmelze bevorzugt in Versetzungen abzuscheiden. Auf diese Weise entstehen Störstellen, die nicht mehr ausheilen können. Bei einem Gleitvorgang an einer Versetzung müßte also das Fremdatom mitgeführt (was sehr schwierig ist) oder an einer normalen Gitterstelle eingebaut werden; letzteres bedarf aber einer zusätzlichen Arbeit. In geringen Mengen zugefügte Legierungselemente können also die mechanische Widerstandsfähigkeit des Grundmetalls erhöhen, indem sie die Mobilität der Versetzungen verringern.

* O. VOHLER et al., *Angew. Chem.* 11 (1970) 401–412.

Gitterstörstellen spielen eine besondere Rolle bei physikalischen Änderungen (Phasenübergänge, Auflösungs- und Abscheidungsvorgänge) und chemischen Reaktionen. Ein ausgezeichnetes Beispiel bietet die Arbeit von HEDGES und MITCHELL über den Mechanismus der photographischen Empfindlichkeit. Sie setzten dünne Einkristalle von Silberbromid einer mechanischen Spannung aus und belichteten sie. Eine sorgfältige photographische Entwicklung zeigte anschließend die bevorzugte Ablagerung von Silber an den Versetzungslinien im Kristall (*Dekoration der Versetzung*). Versetzungsbänder können auch elektronenmikroskopisch entdeckt werden.

Die Empfindlichkeit von Versetzungen gegenüber chemischen Agentien läßt sich durch Ätzen der Oberflächen zeigen; auf diesem Effekt beruht eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden der Metallographie. Diese Methode läßt sich übrigens auch auf nichtmetallische Kristalle, ja auf teilkristalline Polymere anwenden. So zeigt Mylarfolie beim Ätzen mit bestimmten Lösemitteln charakteristische Figuren, die Rückschlüsse auf die Orientierung der Kristallite im Polymeren erlauben.

Wir haben gesehen, daß die chemisch aktivsten Stellen in einer Kristalloberfläche die Versetzungen sind. Dieses Phänomen liegt der Methode zugrunde, durch Anätzen der Oberfläche die Zahl der Versetzungen zu bestimmen. (Sie beträgt bei den besten Silber- oder Germaniumeinkristallen 10^2 cm^{-2} und liegt bei mechanisch beanspruchten Oberflächen um viele Zehnerpotenzen höher.) Abb. 21.39 zeigt als Beispiel die Untersuchung von Versetzungen durch selektive Ätzung und Dekoration.

Wegen ihrer Reaktivität sind die Defekte in der Oberfläche einer Kristallstruktur aber nicht nur beim Ablösen von Atomen, sondern auch beim Niederschlagen aus der flüssigen oder Gasphase die bevorzugten Stellen. Im Abschnitt 11-5 haben wir gesehen, daß die spontane Keimbildung, also die Bildung einer zweiten Phase in einem homogenen System, sehr wenig wahrscheinlich ist. Dies gilt auch für die Kondensation einzelner Atome auf einer perfekten Kristallfläche. Je vollkommener eine Fläche ist, um so geringer ist ihre innere Energie. Bei der Demobilisierung eines Atoms tritt eine beträchtliche Entropieverringerung ein, die durch die Verringerung der freien Energie durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche nur teilweise kompensiert wird, – es sei denn, eine neue Schicht hätte sich schon teilweise gebildet*. Wenn nun aber die Oberfläche eine Störstelle, z. B. eine an die Oberfläche tretende Schraubenversetzung zeigt, dann können sich die neuen Atome leicht am Rande dieser sich entwickelnden Schraube niederschlagen. In einem solchen Falle wächst der Kristall zweidimensional in der Form einer Helix. (Wegen der hohen, zweidimensionalen Beweglichkeit einzelner Atome auf einer perfekten Kristallfläche ist es übrigens sehr wahrscheinlich, daß Atome durch Diffusion in der Fläche zur Störstelle gelangen.) Bilder eines solchen helikalen Kristallwachstums waren schon längere Zeit bekannt; eine Er-

* Die hohe Energie einzelner Atome in Oberflächen findet eine technische Anwendung z. B. bei der »Vorbekeimung« von Kondensatorpapier durch Niederschlagung äußerst geringer Silbermengen aus der Gasphase. Diese Ag-Atome dienen bei der nachherigen Bedampfung mit Zn oder Cd als Kondensationskeime, die eine gleichmäßige Verteilung des aufgedampften Metalls gewährleisten.

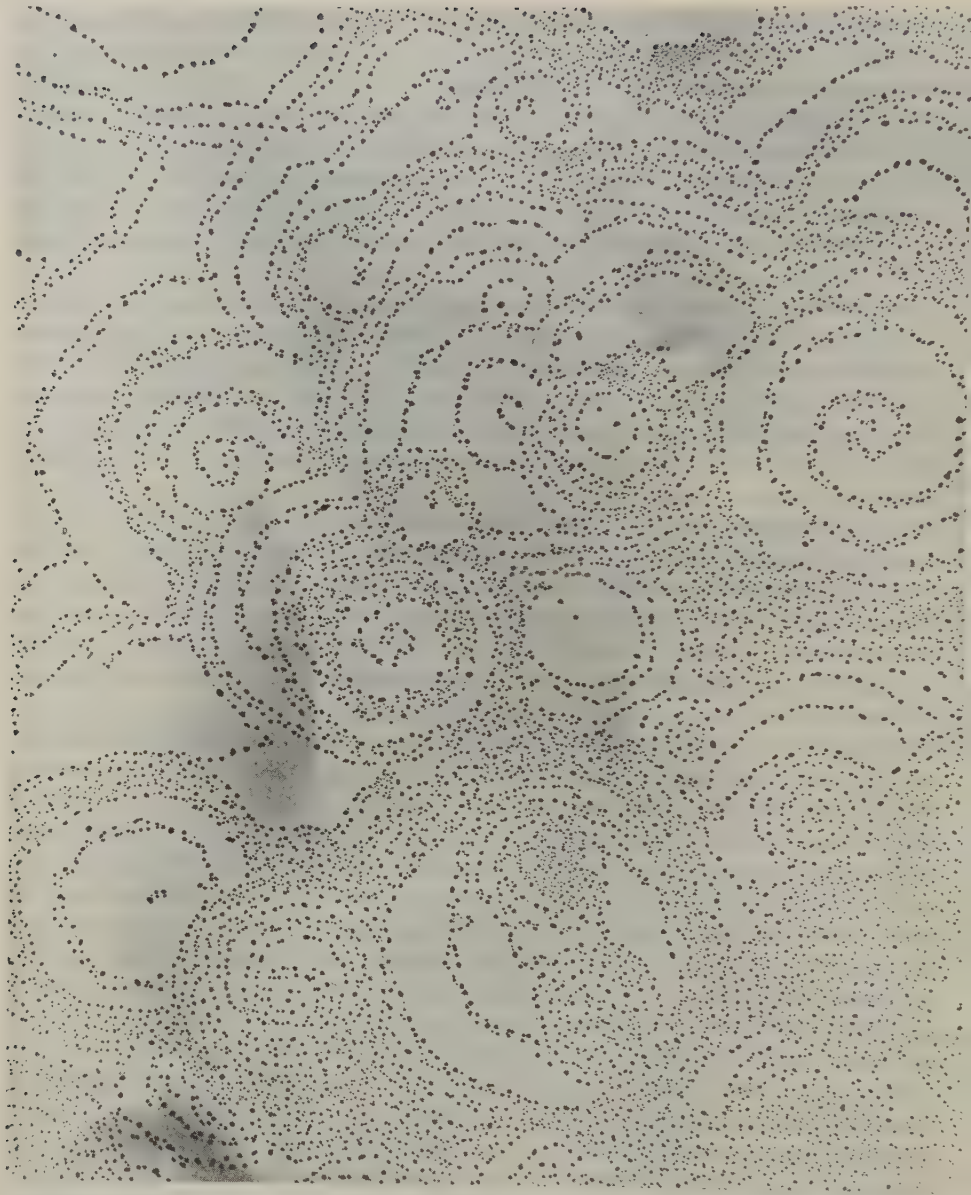


Abb. 21.39 Schraubenversetzungen und andere Defekte in gespaltenen Graphitoberflächen lassen sich durch Ätzen und »Dekorieren« entdecken. Ein Graphitblättchen mit einer Dicke von etwa 30 nm wird in CO_2 bei 1425 K etwa 40 min lang geätzt. Das CO_2 greift an linearen Stufen in der Oberfläche rascher an als an stark gekrümmten (selektive Ätzung) und enthüllt damit eine Versetzung. Anschließend ätzt man kurz in Ozon und in einer Mischung aus O_2 und Cl_2 ; hierdurch werden Leerstellen in der Oberfläche vergrößert. Endlich wird eine winzige Menge Gold auf die Oberfläche aufgedampft; hierbei schlagen sich die Goldatome vorzugsweise an Oberflächendefekten nieder (»Dekoration«). Das Graphitblättchen kann nun elektronenmikroskopisch

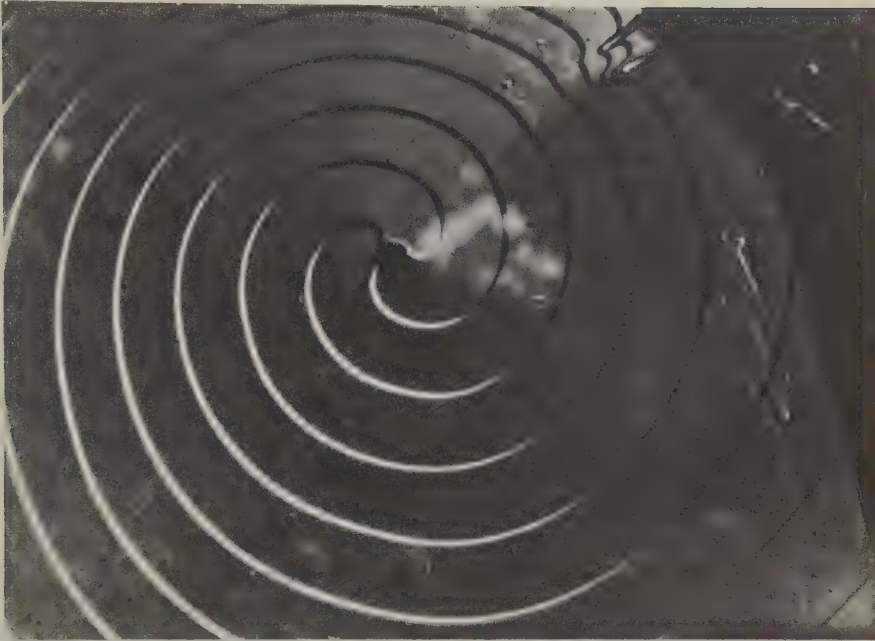


Abb. 21.40 Der Durchstoßpunkt eines Paares von Schraubenversetzungen bildet das Zentrum einer Doppelspirale in der Oberfläche eines Kristalls von Siliciumcarbid (300fach). [W.F. Knippenberg, *Philips Research Reports* 18 (1963) 161. Eine weiterführende Diskussion findet sich bei A. Rabenou, »Chemical Problems in Semiconductor Research«, *Endeavour* 26 (1966) 158.]

klärung fanden sie dann durch den 1949 von F.C. FRANK vorgeschlagenen Mechanismus. Abb. 21.40 zeigt ein solches spiralisches Wachstum am Beispiel eines Siliciumcarbidkristalls.

30. Ionenkristalle*

In den meisten anorganischen Kristallen hat die Bindung überwiegend oder ausschließlich ionischen Charakter. Da COULOMB-Kräfte keine Vorzugsrichtung besitzen, spielt die relative Größe der Ionen eine wichtige Rolle bei der Festlegung

* Zum Studium der verschiedenen anorganischen Kristallstrukturen empfiehlt sich das Standardwerk von A.F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th. ed., Clarendon Press, Oxford 1975; s.a. R.C. EVANS, *Einführung in die Kristallchemie*, Walter de Gruyter, Berlin – New York 1976.

(im durchfallenden Strahl) untersucht werden. Bei dem hier gezeigten Bild ist die Vergrößerung etwa 100 000fach. Die Oberflächenkonzentration an Schraubenversetzungen in synthetischen, pyrolytischen Graphitkristallen lag zwischen 10^6 cm^{-2} und $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$; in natürlichem Graphit sind sie sehr selten. (G.R. Henning, Argonne National Laboratory.)

der Kristallstruktur. Es wurden schon verschiedene Versuche unternommen, die Ionenradien in einer homologen Reihe zu berechnen; aus diesen Ionenradien können dann die Kernabstände in Ionenkristallen ermittelt werden. Die erste Berechnung dieser Art stammt von V. N. GOLDSCHMIDT (1926); sie wurde später von PAULING modifiziert (Tab. 21.5).

Li ⁺	0,060	Na ⁺	0,095	K ⁺	0,133	Rb ⁺	0,148	Cs ⁺	0,169
Be ⁺⁺	0,031	Mg ⁺⁺	0,065	Ca ⁺⁺	0,099	Sr ⁺⁺	0,113	Ba ⁺⁺	0,135
B ³⁺	0,020	Al ³⁺	0,050	Sc ³⁺	0,081	Y ³⁺	0,093	La ³⁺	0,115
C ⁴⁺	0,015	Si ⁴⁺	0,041	Ti ⁴⁺	0,068	Zr ⁴⁺	0,080	Ce ⁴⁺	0,101
O ²⁻	0,140	S ²⁻	0,184	Cr ⁶⁺	0,052	Mo ⁶⁺	0,062		
F ⁻	0,136	Cl ⁻	0,181	Cu ⁺	0,096	Ag ⁺	0,126	Au ⁺	0,137
				Zn ⁺⁺	0,074	Cd ⁺⁺	0,097	Hg ⁺⁺	0,110
				Se ²⁻	0,198	Te ²⁻	0,221	Tl ³⁺	0,095
				Br ⁻	0,195	I ⁻	0,216		

Tab. 21.5 Berechnete Ionenradien (nm) in Kristallen (nach L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960).

Wir betrachten zunächst Ionenkristalle mit der allgemeinen Formel KA. Sie lassen sich nach der *Koordinationszahl* der Ionen klassifizieren. Unter der Koordinationszahl versteht man die Zahl der Ionen entgegengesetzter Ladung, die ein bestimmtes Ion umgeben. In der in Abb. 21.41a gezeigten CsCl-Struktur haben die Ionen die Koordinationszahl 8. Die Ionen in einer NaCl-Struktur (Abb. 21.41b) haben die Koordinationszahl 6. Obwohl das ZnS kovalent gebunden und das

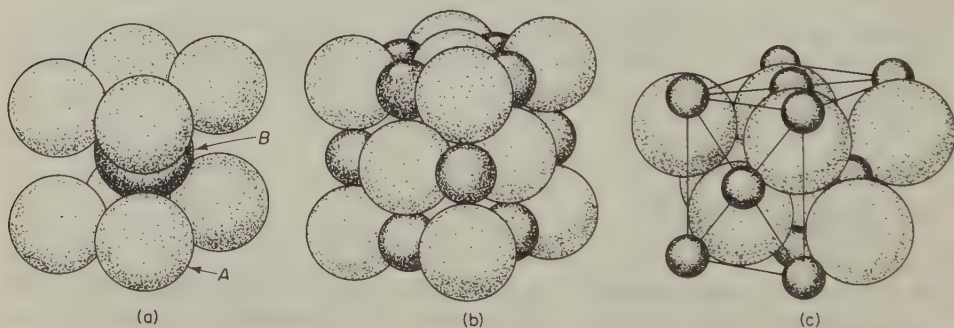


Abb. 21.41 Modelle für drei wichtige Kristallstrukturen des Typs KA (nach R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* John Wiley, New York 1963). (a) Perspektivische Zeichnung der in einem Einheitswürfel der CsCl-Struktur enthaltenen Ionen. Diese Struktur beruht auf einem einfach-kubischen Gitter, in welchem jeder Gitterpunkt mit einem Ion der CsCl-Einheit besetzt ist, z. B. Cl⁻ bei (0, 0, 0) und Cs⁺ bei ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). (b) Perspektivische Zeichnung des Einheitswürfels der NaCl-Struktur. Die größeren Kugeln stellen Cl⁻-Ionen, die kleineren Na⁺-Ionen dar (vgl. Abb. 21.14). (c) Perspektivische Zeichnung der Packung von Be²⁺- (kleine Kugeln) und O²⁻-Ionen (große Kugeln) in der Kristallstruktur des BeO (Koordinationszahl 4). Diese Struktur entspricht der der Zinkblende (ZnS), in welcher die Bindungen jedoch überwiegend kovalent sind und die Atome nahezu dieselbe Größe besitzen. Eine solche Struktur ähnelt der des Diamanten (Abb. 21.23).

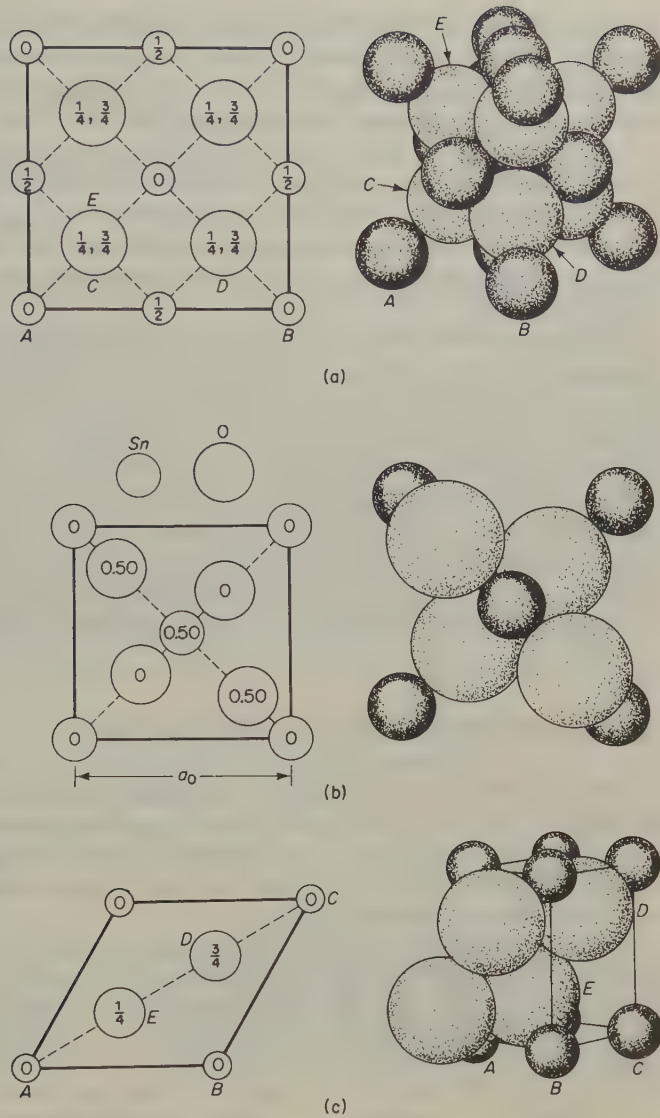


Abb. 21.42 Modelle für drei wichtige Kristallstrukturen des Typs KA_2 (nach R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2. Aufl., Bd. 1, John Wiley, New York 1963). (a) Kristallstruktur des Fluorits, CaF_2 , in perspektivischer Darstellung und projiziert auf die 100-Ebene. Die kleineren, dunklen Kugeln stellen die Ca^{2+} -Ionen dar. (b) Kristallstruktur vieler Oxide 4-wertiger Metalle (Cassiterit, SnO_2 ; Rutil, TiO_2 ; und andere). Die kleinen dunklen Kugeln stellen die Metallionen dar. Die Projektion geschieht auf die 100-Ebene der tetragonalen Einheitszelle. (c) Kristallstruktur des Cadmiumiodids, CdI_2 . Die großen Kugeln stellen die Iodidionen dar; wegen des starken kovalenten Anteils an den Bindungen ist der Größenunterschied zwischen den Ionen in Wirklichkeit nicht so groß wie hier in diesem rein ionischen Modell. Die Projektion geschieht auf die Basis der hexagonalen Elementarzelle.

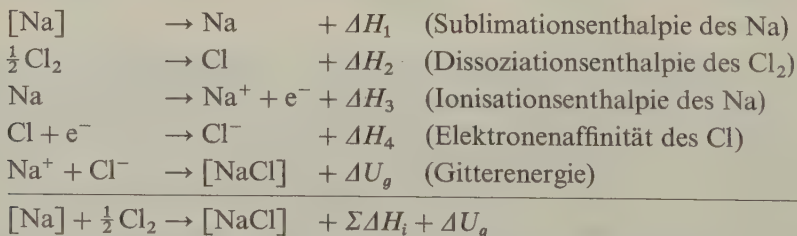
Zinkblendegitter (Abb. 21.41c) daher ein Molekelgitter ist, gibt es einige ionische Kristalle (z. B. BeO) mit dieser Struktur (Koordinationszahl 4). Kleine positive Ionen können wegen des starken Feldes, das sie um sich herum aufbauen, eine Anzahl größerer, negativer Ionen anlagern und damit ihr Feld abschirmen. Die Koordinationszahl in einer Struktur wird also hauptsächlich durch die Zahl der großen Ionen bestimmt, die um ein kleineres Ion herum Platz finden. Die Koordinationszahl sollte daher vom *Radienverhältnis* $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ abhängen. Ein kritisches Radienverhältnis ist erreicht, wenn die um ein Kation herumgelagerten Anionen in Kontakt sowohl mit der Elektronenhülle des Kations als auch mit sich selbst stehen.

Die Ionenkristallstrukturen des Typs KA_2 werden von denselben Koordinationsprinzipien bestimmt. Abb. 21.42 zeigt drei häufige Strukturen dieses Typs. Im Fluorit ist jedes Ca^{++} -Ion von acht F^- -Ionen in der Ecke eines Würfels umgeben; umgekehrt ist jedes F^- von vier Ca^{++} in den Ecken eines Tetraeders umgeben. Dies ist ein Beispiel für eine 8:4-Koordination. Die Struktur des Cassiterits ist ein Beispiel für eine 6:3-Koordination. Die Cadmiumiodidstruktur kann kaum mehr als Ionengitter bezeichnet werden. Die voluminösen Iodidionen werden im starken Feld der Cadmiumionen so stark polarisiert, daß eine Überlappung der Orbitale eintritt. In der Kristallstruktur kann man definierte CdI_2 -Gruppen identifizieren, die eine Art von Schichtengitter bilden.

31. Gitterenergie von Ionenkristallen

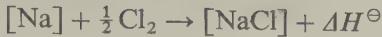
Unter der Energie eines Ionengitters verstehen wir die zur Überführung des kristallinen ionisierten Stoffes in die freien Ionen notwendige Arbeit. Diese können wir formal, am Beispiel des Natriumchlorids, durch die folgende Betrachtung gewinnen. (Eine eingehendere Diskussion des BORN-HABERSCHEN Kreisprozesses wird der nächste Abschnitt bringen.)

Wir bilden kristallines Natriumchlorid aus Natrium und Chlor im Standardzustand, jedoch einmal in fünf Einzelschritten, zu denen jeweils definierte Reaktionsenthalpien gehören, das andere Mal direkt in einem Schritt (Standardbildungsenthalpie); die eckigen Klammern sollen den kristallinen Zustand symbolisieren:



(Bei der Summierung beachten wir, daß ΔH_4 und ΔU_g ein negatives Vorzeichen bekommen, – exotherme Reaktionen.)

Wenn wir die Reaktion direkt durchführen, erhalten wir die Standardbildungsenthalpie:



Nach dem Heßschen Satz muß nun gelten:

$$\Delta H^\ominus = \Sigma \Delta H_i + \Delta U_g$$

ΔH_1 und ΔH^\ominus lassen sich kalorimetrisch, ΔH_2 und ΔH_3 spektroskopisch bestimmen. In den letzten Jahren wurden auch für die Bestimmung von Elektronenaffinitäten spektroskopische Methoden entwickelt*.

Eine theoretische Ableitung der Gitterenergie von Ionenkristallen erhalten wir durch die Betrachtung der anziehenden und abstoßenden Kräfte in einer regelmäßigen dreidimensionalen Anordnung von Ionen. In [15.1] wurde die Wechselwirkungsenergie eines Ionenpaares als die Summe einer elektrostatischen Anziehung und einer auf kurze Distanzen wirkenden Abstoßung ausgedrückt. Die Energie eines Kristalls, der aus einer regelmäßigen Folge positiver und negativer Ionen besteht, kann durch Summation der Wechselwirkungsenergien aller Ionen im Gitter berechnet werden. Um die Rechnung nicht unnötig zu komplizieren, beschränken wir uns auf kubische Kristalle, die zwei Ionenarten gleichgroßer, aber entgegengesetzter Ladung enthalten. Dieses relativ einfache Beispiel zeigt alle Grundzüge der Theorie.

Die Bildungsenergie eines Kristalls aus gasförmigen Ionen, die zuvor unendlichen Abstand hatten, nennt man die Kristallenergie (Gitterenergie) ΔU_g .

Für die COULOMBSche Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Ionen gilt die folgende Beziehung:

$$\Delta U_1 = - \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Außer den Coulombschen machen sich auch Abstoßungskräfte bemerkbar, die mit abnehmendem Kernabstand rasch zunehmen. (Diese Kräfte können wir formal als den Widerstand deuten, den die beiden Ionen einer gegenseitigen Durchdringung der Elektronenhüllen entgegensetzen.) Die Abhängigkeit der potentiellen Energie der Abstoßung vom Kernabstand der beiden Ionen können wir entweder durch eine Exponentialfunktion mit r im Exponenten oder durch eine Funktion ausdrücken, in der r einen höheren negativen Exponenten hat:

$$\Delta U_2 = b \cdot e^{-r/a} \quad \text{oder} \quad \Delta U_2 = \frac{b'}{r^n}$$

Hierin sind q , b , b' und n empirische Konstanten, die sich nach verschiedenen Methoden bestimmen lassen. q hat die Dimension eines Abstandes und liegt meist

* Siehe z. B. R. S. BERRY und C. W. REIMANN, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 1540.

bei $0,3 \cdot 10^{-10}$ m. Der Wert des Exponenten n läßt sich aus der Kompressibilität des jeweils betrachteten Kristalls bestimmen. Er nimmt mit wachsender Elektronenzahl der Ionen im Gitter zu und hat für alle bekannten Kristallgitter Werte zwischen 6 und 10.

Um die Kristallenergie zu erhalten, summieren wir nun die Terme für Anziehungs- und Abstoßungspotentiale. Dabei gehen wir zunächst von einem willkürlich herausgegriffenen, einzelnen Ion im Kristall aus, auf das die COULOMBSchen Wechselwirkungskräfte aller anderen Ionen wirken. Als stärkste Komponente muß man dabei zunächst die Anziehungskraft zwischen diesem Ion und den in erster Sphäre um das Zentralion herum gelagerten Ionen entgegengesetzter Ladung betrachten. Da hierdurch noch keine völlige Ladungsabschirmung stattgefunden hat, muß man als nächstes die abstoßenden Kräfte zwischen diesem Ion und den Ionen gleichen Ladungsvorzeichens in zweiter Sphäre berücksichtigen. Anschließend kämen wieder Anziehungskräfte zu den entgegengesetzt geladenen Ionen in dritter Sphäre und so fort. Für jedes Ion stellt also der Ausdruck für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie eine Summe von Termen dar, die alternierend das positive oder negative Vorzeichen tragen und deren Größe nach dem r^{-1} -Gesetz abnimmt. Bei praktischen Berechnungen lassen sich die abstoßenden Kräfte zwischen einem Zentralion und dem Nachbarn in zweiter Sphäre schon vernachlässigen. Wir berücksichtigen dann nur die Wechselwirkungskräfte zwischen unmittelbaren Nachbarn und summieren über Kräfte zwischen Ionenpaaren.

Für das einzelne Ion lautet die allgemeine Summierung der COULOMB-Energien

$$(\Delta U_1)_i = -Q_i \sum_{j \neq i} \pm \frac{Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Das wechselnde Vorzeichen hinter dem Summensymbol berücksichtigt die alternierende Anziehung und Abstoßung des betrachteten Ions i durch aufeinanderfolgende Schichten von Ionen.

Hierin bedeuten Q_i den Betrag der Ladung des betrachteten Ions und r_{ij} den Abstand von diesem Ion zum j -ten Ion mit der Ladung Q_j . Zur Vereinfachung beziehen wir nun die zahlreichen interionischen Abstände auf die Dimensionen der Elementarzelle des Kristalls. Wir führen also den Gitterparameter a (die Länge der kubischen Elementarzelle) ein und erhalten den folgenden Energieausdruck:

$$(\Delta U_1)_i = \frac{Q_i}{a} \sum_{j \neq i} \frac{Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}/a} = -\frac{Q^2}{a} \sum \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}/a} \quad [21.25]$$

Die in dem Summenausdruck vorkommenden Terme r_{ij}/a gehören zu benachbarten Ionen und sind dimensionslose Faktoren, die nur von der Geometrie des Kristalls und nicht von den Dimensionen der Elementarzelle abhängen. Die Größe des ebenfalls dimensionslosen Summenausdrucks ist also eine Eigenschaft der Kristallgeometrie, und der jeweilige Wert kann für jeden Gittertyp berechnet werden. Diese charakteristische Konstante wurde von MADELUNG eingeführt; ihre

Definition lautet:

$$\mathcal{M} := \sum_i \pm \frac{1}{r_{ij}/a} \quad [21.26]$$

Für die von uns gewählte kubische Elementarzelle mit einem Gitterparameter von 1 gilt $\mathcal{M} = \sum \pm 1/r_{ij}$. Tab. 21.6 zeigt die Madelungkonstanten für einige wichtige Ionenkristallstrukturen.

Kristallstruktur	\mathcal{M}
NaCl	1,748
CsCl	1,763
Zinkblende (ZnS)	1,638
Wurtzit (ZnS)	1,641
Fluorit (CaF ₂)	5,039
Rutil (TiO ₂)	4,770
Cuprit (Cu ₂ O)	4,44248
Korundum (Al ₂ O ₃)	25,031

Tab. 21.6 Madelungkonstanten \mathcal{M} für den Kation-Anion-Gleichgewichtsabstand a_0 (\mathcal{M} ist dimensionslos).

Um die gesamte Anziehungsenergie in einem Mol unseres kubischen Kristalls zu erhalten, multiplizieren wir [21.25] mit der Gesamtzahl der Ionen ($2L$); um nicht jede Wechselwirkung doppelt zu zählen (einmal als ij und einmal als ji), müssen wir durch 2 dividieren. Wir erhalten so:

$$\Delta U_1 = - \frac{L \mathcal{M} Q^2}{4\pi \epsilon_0 a} \quad [21.27]$$

Wir müssen nun noch die abstoßenden Kräfte berücksichtigen. Wenn wir den Exponentialausdruck (s. o.) wählen, erhalten wir für ein Mol des Kristalls:

$$\Delta U_2 = B \cdot e^{-a/\varrho} \quad [21.28]$$

Durch Addition von [21.27] und [21.28] erhalten wir einen Ausdruck für die Kristallenergie, bezogen auf ein Mol:

$$\Delta U_g = - \frac{L \mathcal{M} Q^2}{4\pi \epsilon_0 a} + B \cdot e^{-a/\varrho} \quad [21.29]$$

Bevor wir nun die Kristallenergie berechnen können, müssen wir den Zahlenwert der empirischen Konstanten B und ϱ kennen, die im Abstoßungsterm stecken. Eine von diesen Konstanten können wir durch eine Gleichgewichtsbedingung eliminieren und hernach die andere aus der Kompressibilität des Kristalls berechnen. Diese Methode ist zulässig, da die Kompressibilität hauptsächlich durch die Abstoßungskräfte zwischen den Ionen bestimmt wird.

Wenn $a = a_0$ wird (Gleichgewichtswert der Gitterkonstanten), geht die Kristallenergie durch ein Minimum: $(\partial \Delta U_g / \partial a)_T = 0$. Mit [21.29] erhalten wir dann:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta U_g}{\partial a} \right)_T &= \frac{L \mathcal{M} Q^2}{4 \pi \varepsilon_0 a^2} - \frac{B \exp(-a/\varrho)}{\varrho} = 0 \\ B &= \varrho \frac{L \mathcal{M} Q^2}{4 \pi \varepsilon_0 a^2} \exp \frac{a}{\varrho} \\ \Delta U_g &= -L \mathcal{M} \frac{Q^2}{4 \pi \varepsilon_0 a} \left(1 - \frac{\varrho}{a} \right) \end{aligned} \quad [21.30]$$

Für die Kompressibilität β gilt die folgende Beziehung:

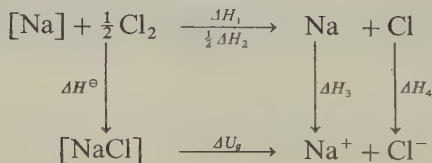
$$\frac{1}{\beta} = V_m \left(\frac{\partial^2 \Delta U_g}{\partial V^2} \right)_T$$

Das Molvolumen V_m ist gleich La_0^3/Z ; Z ist die Anzahl der Ionen je Elementarzelle. Hiermit können wir einen Ausdruck erhalten, aus dem sich der Wert für ϱ berechnen läßt:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{Z \mathcal{M} Q^2}{36 \pi \varepsilon_0 a_0^4} \left(-2 + \frac{a_0}{\varrho} \right)$$

32. Der BORN-HABERSche Kreisprozeß

Die nach [21.30] berechneten Gitterenergien von Ionenkristallen können mit experimentellen, thermodynamischen Daten verglichen werden, die man durch Anwendung eines BORN-HABERSchen Kreisprozesses erhält. Als Beispiel diene wiederum Natriumchlorid (s. 21-31):



Tab. 21.7 gibt eine Zusammenstellung der Werte für verschiedene Kristalle. Wenn der berechnete Wert für die Kristallenergie stark vom experimentellen Wert (BORN-HABERScher Kreisprozeß) abweicht, ist dies in der Regel auf nichtionische Beiträge zur Gitterenergie des Kristalls zurückzuführen. Zweifellos gibt die Theorie der Gitterenergie von Ionenkristallen zufriedenstellende Ergebnisse, sofern es sich wirklich um Ionenkristalle handelt. Aufgrund ihrer Voraussetzungen kann

Kristall	$-\Delta H^\ominus$	ΔH_3	ΔH_1	ΔH_2	$-\Delta H_4$	$-\Delta U_g$ (exp.)	$-\Delta U_g$ (theor.)
NaCl	414	490	109	226	347	779	795
NaBr	377	490	109	192	318	754	757
NaI	322	490	109	142	297	695	715
KCl	435	414	88	226	347	674	724
KBr	406	414	88	192	318	686	695
KI	356	414	88	142	297	632	665
RbCl	439	397	84	226	347	686	695
RbBr	414	397	84	192	318	673	673
RbI	364	397	84	142	297	619	644

Tab. 21.7 Vergleich der theoretischen (nach [21.28]) mit den nach dem BORN-HABERSCHEN Kreisprozeß ermittelten Werte für die Bildungsenthalpie. Die verschiedenen Energiegrößen sind in kJ mol^{-1} angegeben (die Bedeutung der Symbole ergibt sich aus dem Reaktionsschema in 21-31).

sie jedoch keine korrekten Ergebnisse mehr liefern, wenn z. B. durch starke Polarisation der Anionen zusätzliche Kräfte und Energien auftreten. Die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen möglichen Strukturen der nämlichen Verbindung sind in der Regel klein, etwa in der Größenordnung von 40 kJ mol^{-1} oder darunter. Welche dieser Strukturen jeweils am stabilsten ist, läßt sich aus [21.30] nicht mit Sicherheit vorhersagen, da derartige Berechnungen zu ungenau sind. So liegt die MADELUNG-Energie eines NaCl-Kristalls in der CsCl-Struktur nur um 10 kJ mol^{-1} höher als in der tatsächlichen Struktur, vorausgesetzt, daß die Ionen in den beiden Strukturen dieselben Abstände haben. Um bei der Berechnung von Kristallenergien zu genaueren Ergebnissen zu kommen, müssen in der Theorie noch Terme für die gegenseitige Polarisation der Ionen sowie für Wechselwirkungen zwischen Dipolen und Quadrupolen berücksichtigt werden. Außerdem würde eine genauere Behandlung der abstoßenden Kräfte noch zu einer Verbesserung der Ergebnisse führen.

33. Statistische Thermodynamik der Kristalle: Das EINSTEINSche Modell

Mit einer genauen Zustandssumme für einen Kristall könnten wir dessen thermodynamischen Eigenschaften mit Hilfe der allgemeinen Formeln des 5. Kapitels berechnen.

Die L Atome in einem Mol eines Kristalls aus Atomen haben $3L$ Freiheitsgrade der Bewegung. Ein solcher Kristall muß auch (nahezu) $3L$ Schwingungsfreiheitsgrade besitzen. Die genaue Bestimmung der $3L$ Normalschwingungen für ein solches System wäre eine undurchführbare Aufgabe; glücklicherweise gibt es einfache Näherungsverfahren, mit denen sich dieses Problem lösen läßt.

Zunächst wollen wir annehmen, daß die $3L$ Schwingungen von unabhängigen, harmonischen Oszillatoren ausgeführt werden. Die Annahme harmonischer Oszillatoren ist eine gute Näherung bei tiefen Temperaturen (kleinen Amplituden). Das von EINSTEIN 1906 aufgestellte Modell schrieb sämtlichen Oszillatoren dieselbe Frequenz ν zu.

Für die Zustandssumme eines Kristalls nach dem EINSTEINSCHEN Modell gilt (nach [14.28]):

$$Z = e^{-3L(h\nu/2kT)}(1 - e^{-h\nu/kT})^{-3L} \quad [21.31]$$

Hieraus folgt unmittelbar:

$$\begin{aligned} U - U_0 &= 3Lh\nu(e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \\ S &= 3Lk \left[\frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right] \\ G - U_0 &= 3LkT \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \\ C_V^m &= 3Lk \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \end{aligned} \quad [21.32]$$

Besonders interessant ist die theoretische Vorhersage der Temperaturabhängigkeit von C_V^m . Schon 1819 stellten DULONG und PETIT fest, daß die Molwärme von Metallen, aber auch die einiger anderer Stoffe, meist etwa $3R \approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ beträgt. Spätere Messungen zeigten, daß dies lediglich ein Grenzwert ist, der mit steigender Temperatur allmählich erreicht wird; die Grenztemperatur hat für verschiedene Stoffe unterschiedliche Werte. Wenn wir für die Funktion der Molwärme [21.32] eine Reihenentwicklung durchführen und die erhaltene Formel etwas vereinfachen, erhalten wir den folgenden Ausdruck:

$$C_V^m = \frac{3R}{1 + \frac{1}{12}(h\nu/kT)^2 + \frac{1}{360}(h\nu/kT)^4 + \dots}$$

Für große Werte von T reduziert sich dieser Ausdruck auf $C_V^m = 3R$. Für kleinere Werte von T erhält man jedoch eine Kurve wie die in Abb. 21.43. Hiernach ist die Wärmekapazität eine universelle Funktion von ν/T . Die Frequenz ν läßt sich aus einem experimentellen Punkt bei tiefer Temperatur erhalten; anschließend kann die ganze Kurve für die Temperaturabhängigkeit der Molwärme für die jeweilige Substanz konstruiert werden. Mit Ausnahme des Abschnitts bei sehr tiefen Temperaturen ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gut. Je höher die Grundfrequenz ν ist, um so größer ist auch die Schwingungsenergie; folglich steigt mit der Grundfrequenz auch die Temperatur an, bei der C_V^m den klassischen Wert von $3R$ erreicht. So liegt die Grundfrequenz des Diamanten bei $2,78 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$; beim Blei liegt sie nur bei $0,19 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Der experi-

mentell bestimmte Wert für C_V^m bei Zimmertemperatur liegt beim Diamanten bei $5,4 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, beim Blei jedoch bei $25 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Elemente, die der Regel von DULONG und PETIT schon bei Zimmertemperatur gehorchen, sind also jene mit relativ niedriger Grundswingungsfrequenz.

34. Das DEBYEsche Modell

Das EINSTEINSche Modell ließe sich noch verbessern, wenn man statt einer einzelnen Grundfrequenz ein ganzes Spektrum von Frequenzen berücksichtigte. Das statistische Problem wird dann etwas komplizierter. Eine Möglichkeit der Lösung besteht in der Annahme, daß die Verteilung der Frequenzen demselben Gesetz gehorcht, dem die Strahlung eines schwarzen Körpers gehorcht (13-5). Das Modell von DEBYE beruht auf dieser Annahme.

Statt [21.32] zu benutzen, müssen wir nun die Schwingungsenergie durch die Bildung eines Mittelwerts aus all den möglichen Schwingungsfrequenzen ν_i des Festkörpers gewinnen, von $\nu = 0$ bis zum Maximalwert ν_{\max} (die Existenz einer Maximalfrequenz wird im nächsten Abschnitt bewiesen). Hierbei erhalten wir:

$$U - U_0 = \frac{1}{3L} \sum_{i=0}^{\max} \frac{3Lh\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} = \sum_{i=0}^{\max} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad [21.33]$$

Da die Frequenzen de facto ein Kontinuum bilden, kann die Summierung durch eine Integration ersetzt werden, wenn wir die uns schon bekannte Verteilungsfunktion für die Frequenzen [13.28] verwenden. Diese Funktion müssen wir allerdings mit $3/2$ multiplizieren, da wir jetzt eine Longitudinal- und zwei Transversalschwingungen anstelle von zwei Transversalschwingungen im Falle der Strahlungsemission haben. Es ist also:

$$dN = f(\nu)d\nu = 12\pi \frac{V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad [21.34]$$

Hierin ist c die Geschwindigkeit der elastischen Wellen im Kristall. Für [21.33] schreiben wir nun:

$$U - U_0 = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} f(\nu) d\nu \quad [21.35]$$

Bevor wir [21.33] in [21.34] einsetzen, eliminieren wir c unter Verwendung von [13.28]. Mit $N = 3L$ wird für jede Schwingungsrichtung $\nu = \nu_{\max}$. Es ist also

$$3L = \frac{4\pi}{c^3} V\nu_{\max}^3; \quad c^3 = \frac{4\pi}{3L} V\nu_{\max}^3; \quad f(\nu) = \frac{9L}{\nu_{\max}^3} \nu^2 d\nu \quad [21.36]$$

Aus [21.35] erhalten wir dann:

$$U - U_0 = \frac{9 Lh}{v_{\max}^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{v^3 dv}{e^{hv/kT} - 1} \quad [21.37]$$

Die Ableitung nach T liefert:

$$C_V^m = \frac{9 Lh^2}{k T^2 v_{\max}^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{v^4 e^{hv/kT} dv}{(e^{hv/kT} - 1)^2} \quad [21.38]$$

Zur Vereinfachung setzen wir $x = hv/kT$; hiermit wird aus [21.38]:

$$C_V^m = 3 Lk \left(\frac{kT}{hv_{\max}} \right)^3 \int_0^{hv_{\max}/kT} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad [21.39]$$

Die DEBYESche Theorie sagt voraus, daß die Molwärme eines Festkörpers außer von der Temperatur nur noch von der charakteristischen Frequenz v_{\max} abhängt. Wenn man also die Molwärmen verschiedener Festkörper gegen kT/hv_{\max} abträgt, sollten alle Werte auf einer einzelnen Kurve liegen. Dies trifft zu (Abb. 21.43); demnach hat sich die Theorie gut bestätigt. DEBYE hat nun für praktische Rech-

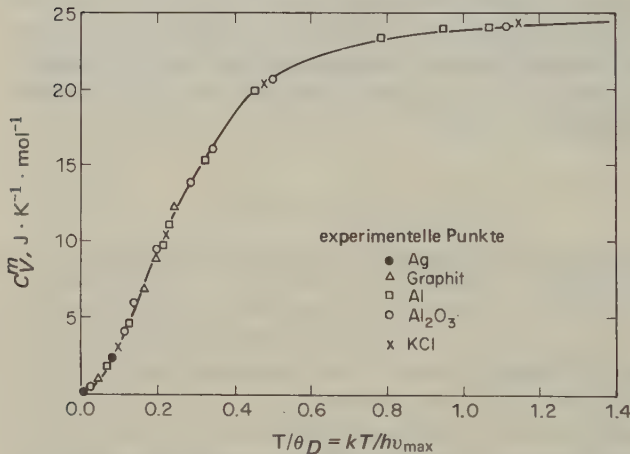


Abb. 21.43 Molwärme von Festkörpern als Funktion der Temperatur. Ordinate: Molwärme; Abszisse: absolute Temperatur, dividiert durch die Debye-Temperatur für den Festkörper. Die Werte für die Molwärmen fester Körper liegen sehr genau auf der theoretischen Kurve; dies zeigt die Richtigkeit der Deutung der Molwärme durch Debye. (Das Einsteinsche Modell ist nicht so gut wie das Debyesche, besonders bei tiefen Temperaturen.)

nungen eine charakteristische Temperatur (DEBYE-Temperatur) $\theta_D := h\nu_{\max}/k$ ($k \triangleq$ BOLTZMANNsche Konstante) definiert; Tab. 21.8 zeigt Werte dieser Temperatur für eine Anzahl metallischer und nichtmetallischer Stoffe.

Substanz	θ_D	Substanz	θ_D	Substanz	θ_D
Na	159	Be	1000	Al	398
K	100	Mg	290	Ti	350
Cu	315	Ca	230	Pb	88
Ag	215	Zn	235	Pt	225
Au	180	Hg	96	Fe	420
KCl	227	AgCl	183	CaF ₂	474
NaCl	281	AgBr	144	FeS ₂	645

Tab. 21.8 Charakteristische DEBYE-Temperaturen (K).

Von besonderem Interesse ist die Anwendung von [21.39] auf die beiden Grenzfälle hoher und sehr tiefer Temperaturen. Mit zunehmender Temperatur wird der Ausdruck $e^{h\nu/kT}$ immer kleiner und endlich gleich eins. Es läßt sich zeigen, daß sich die Gleichung für diesen Grenzfall auf die Regel von DULONG und PETIT reduziert: $C_V^m = 3R$. Bei sehr tiefen Temperaturen können wir das Integral zu einer Exponentialreihe entwickeln, wobei wir die folgende Näherungsbeziehung erhalten:

$$C_V^m = aT^3$$

Dieses T^3 -Gesetz gilt unterhalb von 30 K und erweist sich bei der Berechnung absoluter Entropien nach dem III. Hauptsatz der Thermodynamik als außerordentlich nützlich. Durch dieses Gesetz lassen sich nämlich Molwärmen »in der Nähe des absoluten Nullpunktes« durch Extrapolation von Werten erhalten, die man bei etwas höherer Temperatur bestimmt hat.

Eine direkte experimentelle Bestimmung der Verteilung der Schwingungsfrequenzen in einem Festkörper ist neuerdings durch die Messung der Streuung langsamer

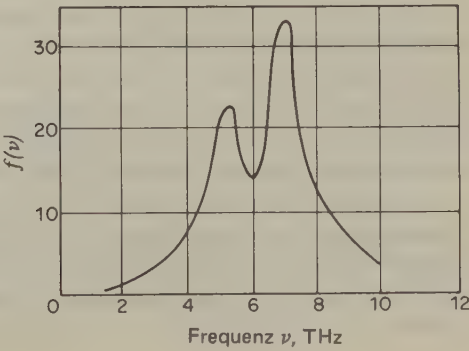


Abb. 21.44 Verteilung der Schwingungsfrequenzen in festem Vanadium, bestimmt durch die inkohärente Streuung von Neutronen; Ordinate: willkürliche Einheiten, Abszisse: 10^{12} Hz. (Nach P. A. Egelstaff, *Thermal Neutron Scattering*, Academic Press, New York 1965.)

Neutronen an einem Einkristall möglich geworden. Abb. 21.44 zeigt dies am Beispiel des Vanadiums.

Solche Resultate lassen vermuten, daß die in der DEBYESchen Theorie der Molwärme benutzte Verteilungsfunktion nur eine grobe Näherung der Realität darstellt.

Das gesamte Forschungsgebiet der Schwingungspektroskopie von Festkörpern, die Deutung der Spektren durch zwischenatomare Kräfte und das Studium der Auswirkung solcher Kräfte auf thermodynamische Eigenschaften befinden sich gegenwärtig in rascher Entwicklung.

22. Kapitel

Zwischenmolekulare Kräfte und der flüssige Zustand

Mein Körper schwebte gewichtslos durch den Raum. Das Wasser ergriff Besitz von meiner Haut, die scharfen Konturen von Meeres-tieren schienen mir fast herausfordernd, und die Ökonomie der Bewegung gewann moralische Bedeutung. Schwerkraft – dies begriff ich blitzartig – war die Erbsünde, welche die ersten Lebewesen begingen, als sie das Meer verließen. Unsere Erlösung würde erst kommen, wenn wir in den Ozean zurückkehrten, wie es zuvor die Säugetiere des Meeres getan haben.

JACQUES Y. COUSTEAU (1963)

Auf der Skala der molekularen Ordnungszustände haben Gase die geringste Ordnung. Ideal ungeordnet sind Gase bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken. Den höchsten, in der Natur überhaupt vorkommenden Ordnungszustand zeigen fehlerfreie Einkristalle; diese kommen dem hypothetischen Zustand des idealen Kristalls schon sehr nahe. Systeme in der Nähe dieser beiden Grenzzustände lassen sich mathematisch relativ einfach behandeln; die Gastheorie und die Theorie der Kristalle haben sich daher rasch entwickelt. In den Übergangsbereichen der Ordnungsskala befinden sich die so schwierig zu definierenden Gläser, Flüssigkeiten und flüssigen Kristalle. Besonders die von uns physiologisch als *flüssig* charakterisierten Systeme stellen einen merkwürdigen Kompromiß zwischen Ordnung und Unordnung dar, der einer eingehenden theoretischen Behandlung nur schwer zugänglich ist.

Ideal nennen wir ein Gas, das dem Gesetz für ideale Gase gehorcht; es nimmt jeden angebotenen Raum ein, die Molekeln haben praktisch kein Eigenvolumen und üben keine Kräfte aufeinander aus. Beim kinetischen Modell des *perfekten Gases* kommt noch die Forderung hinzu, daß sich die Molekeln in einer stetigen, statistischen Bewegung befinden und untereinander und mit den Gefäßwänden völlig elastische Zusammenstöße ausführen. Die Energie eines perfekten Gases ergibt sich einfach als Summe der kinetischen Energien der einzelnen Molekeln; eine zwischenmolekulare potentielle Energie existiert nicht. Für ein solches Gas können wir also die Zustandssumme [5.46] aufstellen, aus der wir alle Gleichgewichtseigenschaften des Gases ableiten können. Im Gegensatz zu einem Gas können wir bei einem Kristall die kinetische Energie der Translation gewöhnlich vernachlässigen. Die Molekeln, Atome oder Ionen schwingen um ihre Gleichgewichtslage, in der sie durch starke Wechselwirkungskräfte zwischen den Gitterbausteinen festgehalten werden. Auch für diesen Fall läßt sich eine Verteilungsfunktion wie z. B. [21.31] erhalten. Der flüssige Zustand ist viel schwieriger zu definieren.

Die Wechselwirkungskräfte (Kohäsionskräfte) sind zwar stark genug, um den kondensierten Zustand herbeizuführen (mit Kernabständen, die nur wenig um einen Mittelwert schwanken), sie sind aber nicht stark genug, um die Teilchen im System an ihrem jeweiligen Ort festzuhalten. Es finden also beträchtliche Translationsbewegungen statt, die mit einer bestimmten Translationsenergie verbunden sind. Durch die thermischen Bewegungen in einer Flüssigkeit wird ein Unordnungszustand herbeigeführt, der keine Strukturregelmäßigkeit (wenigstens nicht über größere Distanzen) erlaubt. Es ist also schwierig, eine Zustandssumme für eine Flüssigkeit anzugeben.

Man kann sich nun so helfen, daß man Flüssigkeiten wie Kristalle nach der Art der Kohäsionskräfte klassifiziert, also nach einem eher chemischen Einteilungsprinzip. Hiernach hätten wir ionische Flüssigkeiten (geschmolzene Salze), metallische Flüssigkeiten, die aus Ionen und beweglichen Elektronen bestehen, Flüssigkeiten aus Molekeln, die Wasserstoffbrücken ausbilden können, und endlich die Flüssigkeiten, die durch Dipol-Wechselwirkungskräfte oder VAN-DER-WAALSSCHE Kräfte zusammengehalten werden. Zahlreiche Flüssigkeiten gehören zur letzteren Kategorie, und selbst in Gegenwart anderer Kräfte kann der Beitrag der VAN-DER-WAALSSchen Kräfte beträchtlich sein.

1. Ordnung und Unordnung im flüssigen Zustand

Ein Kristall mit seinem hohen Ordnungszustand hat im Vergleich zu seiner Schmelze stets die niedrigere innere Energie und die niedrigere Entropie. Um einen Kristall zu schmelzen, müssen wir also stets Energie (die Schmelzenthalpie) aufwenden. Das Gleichgewicht wird jedoch durch den Unterschied in der freien Enthalpie, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, bestimmt. Wegen der größeren Unordnung in der Flüssigkeit ist die Schmelzentropie ΔS ziemlich groß; andererseits ist aber bei tiefen Temperaturen das Übergewicht der Schmelzenthalpie ΔH wegen der hohen Gitterenergie beträchtlich. Wenn wir die Temperatur eines Kristalls erhöhen, wird der Einfluß des Entropiegliedes immer stärker, bis er endlich überwiegt: Der Kristall schmilzt. Für den Schmelzvorgang gilt also die folgende Bedingung:

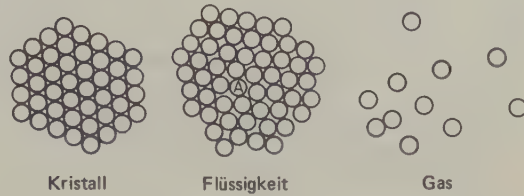
$$T(S_l - S_s) = H_l - H_s$$

($l \triangleq$ liquidus, $s \triangleq$ solidus).

Besonders bemerkenswert ist die Schärfe des Übergangs vom kristallinen in den flüssigen Zustand; es gibt also keine allmähliche Annäherung der Eigenschaften von Kristall und Flüssigkeit. Es bestehen ja sehr strenge geometrische Bedingungen für die Ausbildung eines Kristalls; wenn diese wegen der noch zu hohen Energie der Gitterbausteine nicht gänzlich erfüllt werden, tritt auch keine Erstarrung ein. (Dieses Bild trifft nicht mehr zu für kristallisierbare Polymere und andere Systeme aus großen Molekeln, bei deren Kristallisation sterisch-kinetische Phänomene eine große Rolle spielen.)

Dies läßt sich auch so ausdrücken, daß es nicht möglich ist, kleine Unordnungsbereiche in eine Kristallstruktur einzuführen, ohne damit große Bereiche des Kri-

Abb. 22.1 Zweidimensionale Modelle der Aggregatzustände der Materie.



stalls zu beeinflussen (vgl. 21-28f.). Abb. 22.1 zeigt zweidimensionale Modelle des gasförmigen, flüssigen und kristallinen Zustandes. Das Modell der Flüssigkeit wurde von J. D. BERNAL so konstruiert, daß um ein kugelförmiges »Atom« A statt der für eine dichteste Packung notwendigen sechs nur fünf weitere Atome gelagert wurden. Anschließend wurde versucht, den Rest der Atome in einer höchstmöglichen Ordnung in der Umgebung dieser gestörten zentralen Struktur unterzubringen. Es stellte sich heraus, daß die eine anomale Koordination ausreichte, um in einem (zweidimensionalen) Bereich von einigen hundert Atomen einen Unordnungszustand hervorzurufen, der jenem in der flüssigen Phase ähnlich war. Wenn also die thermischen Bewegungen die regelmäßige Struktur an einer Stelle eines Kristalls zerstören, dann breitet sich diese Unregelmäßigkeit rasch durch den ganzen Kristall aus, – Unordnung ist ansteckend. Hierbei implizieren wir natürlich nicht, daß Kristalle nur existieren können, wenn sie ideale Struktur besitzen. Gewisse Unregelmäßigkeiten der Struktur sind erlaubt; wenn aber eine gewisse Grenze überschritten wird, schmilzt der Körper.

2. Röntgenbeugung von Flüssigkeiten

Die Entwicklung der Röntgenbeugungsanalyse von Flüssigkeiten verlief parallel mit der Entwicklung der Kristallpulvermethode nach DEBYE und SCHERRER. Mit abnehmender Kristallitgröße nimmt die Linienbreite im Röntgenbeugungsdiagramm zu. Bei einem Teilchendurchmesser von etwa 5 nm sind aus den scharfen Linien diffuse Halos geworden; bei weiterer Verringerung der Teilchengröße verwischen sich die Maxima völlig.

Wäre eine Flüssigkeit ohne jede Regelmäßigkeit in der Struktur, sollte sie eine kontinuierliche Röntgenbeugung ohne Maxima oder Minima hervorrufen. Dies trifft aber nicht zu. Abb. 22.2 zeigt das Beugungsdiagramm flüssigen Quecksilbers in der Form einer Mikrophotometerkurve der photographischen Platte. Es tritt eine Reihe von rasch schwächer werdenden Beugungsmaxima auf, deren Lage recht gut mit der Lage von Beugungsmaxima im Diagramm des Kristalls übereinstimmt. Bei Flüssigkeiten mit geringerer Nahordnung treten weniger Beugungsmaxima auf, oft nur ein einziges.

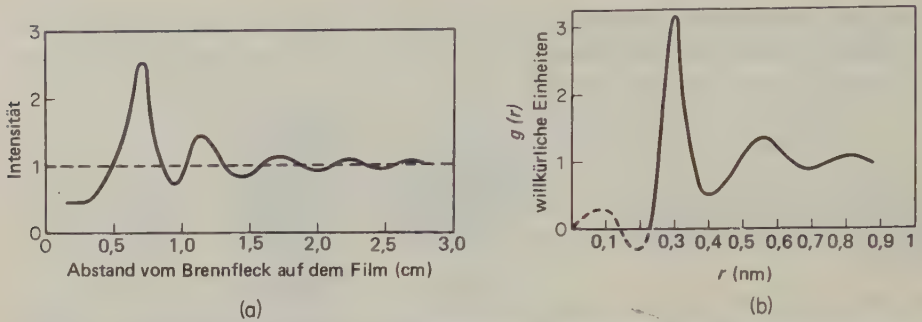


Abb. 22.2 Röntgenbeugungsdiagramm des flüssigen Quecksilbers. (a) Photometerkurve des Beugungsdiagramms; (b) Radiale Verteilungsfunktion des flüssigen Quecksilbers.

Die Tatsache, daß in den Röntgendiagrammen von Flüssigkeiten nur wenige Beugungsmaxima auftreten, steht in Übereinstimmung mit dem Bild einer Nahordnung und einer bei größeren Distanzen rasch abnehmenden Ordnung. Um nämlich die zu kleinen Netzebenenabständen gehörenden Maxima zu erhalten, muß eine Ordnung über weite Bereiche vorhanden sein, die nur bei Kristallen zu finden ist.

Die Anordnung von Atomen in einer solchen Flüssigkeit aus Atomen wird durch eine *radiale Verteilungsfunktion* $g(r)$ beschrieben. Wenn wir einen beliebigen Atomkern als Ursprung nehmen, gibt uns die Funktion $g(r)$ die Wahrscheinlichkeit, einen weiteren Atomkern am Ende eines Vektors der Länge r zu finden, der vom Ursprung ausgeht. Für die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Atom im Bereich zwischen r und $r + dr$ zu finden, beträgt also unabhängig von der eingeschlagenen Richtung $4\pi r^2 g(r) dr$ (vgl. 14-13). Wir können nun für die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung einen Ausdruck ähnlich [15.38] erhalten; an die Stelle einer Summierung über einzelne Beugungszentren haben wir hier jedoch eine Integration über eine kontinuierliche Verteilung von streuender Materie, die wir durch die Funktion $g(r)$ spezifizieren. Es ist also:

$$I(\theta) \sim \int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad [22.1]$$

Hierin ist

$$s := (4\pi/\lambda) \sin \theta/2 \quad [22.2]$$

Durch die Anwendung des FOURIERSchen Integraltheorems können wir das obige Integral umformen; das Ergebnis lautet:

$$4\pi r^2 g(r) \sim \frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} I(\theta) \frac{\sin sr}{sr} d\theta \quad [22.3]$$

Mit dieser Beziehung können wir aus einer experimentellen Beugungskurve (z. B. wie in Abb. 22.2a) die Kurve für die radiale Verteilung berechnen (Abb. 22.2b).

Aus dieser Verteilungskurve geht die relativ hohe Nahordnung in der dichtgepackten Struktur des Quecksilbers deutlich hervor. Andererseits fällt die Intensität der Maxima bei höheren Werten von r rasch ab; die Abweichungen von einer regulären Anordnung der Atome werden also immer größer, je weiter man sich von dem gewählten Zentralatom entfernt. Die Struktur flüssiger Metalle weicht in der Regel nur wenig von der dichtestgepackten Struktur des zugehörigen Kristalls ab; die Kernabstände sind in der Schmelze meist um etwa 5% größer als im Kristall. (Eine Ausnahme bildet das Wismut, das im kristallinen Zustand eine ziemlich lockere, komplizierte Struktur besitzt und beim Schmelzen unter Bildung einer dichtergepackten Struktur kontrahiert.) In einer dichtestgepackten Kristallstruktur beträgt die Koordinationszahl 12. Die mittlere Koordinationszahl in Metallschmelzen liegt meist etwas niedriger; beim flüssigen Natrium beträgt sie z. B. 10.

Eine der interessantesten Strukturen besitzt das flüssige Wasser. Die erste eingehende Röntgenbeugungsuntersuchung flüssigen Wassers wurde von MORGAN und WARREN im Jahre 1938 durchgeführt. NARTEN, DANFORD und LEVY haben später die Genauigkeit der Methode wesentlich verbessert und die radialen Verteilungsfunktionen für eine Anzahl verschiedener Temperaturen berechnet (Abb. 22.3)*. Bei Werten von $r < 0,25$ nm verschwindet die Funktion $g(r)$. Dies zeigt, daß der effektive Durchmesser einer Wassermolekel im flüssigen Zustand bei 0,25 nm liegt; die Schwerpunkte von Wassermolekeln können sich also – freiwillig – nie näher als 0,25 nm kommen. Bei 277 K und $r > 0,80$ nm hat die Funktion $g(r)$ schon nahezu den Wert 1. Dies bedeutet, daß die von einer willkürlich herausgegriffenen Zentralmolekel ihrer Umgebung auferlegte Nahordnung nur einen Bereich von etwa 0,8 nm besitzt; außerhalb dieses Bereiches haben benachbarte Molekeln die makroskopische Dichte des Wassers. (Wir müssen uns bei diesen Betrachtungen darüber im klaren sein, daß sich die Positionen der Nahordnungsbereiche in Flüssigkeiten wegen der lebhaften thermischen Molekelbewegungen rasch ändern.) Bei höheren Temperaturen nimmt die Nahordnung ab; bei 473 K hat sie nur noch eine Reichweite von 0,6 nm. In der Nähe der kritischen Temperatur muß sie völlig verschwinden.

Die scharfe Spitze in der Verteilungsfunktion (0,29 nm bei 277 K und 0,3 nm bei 473 K) wird von den nächsten Nachbarn der Zentralmolekel hervorgerufen. Wenn man $g(r)$ über das Volumenelement $4\pi r^2 dr$ dieser Schale integriert, erhält man für die mittlere Anzahl der nächsten Nachbarn rund 4,4 (für den Bereich von 277 K bis 473 K). Einer Koordinationszahl von 4 entspricht aber eine tetraedrische Struktur, wie wir sie vom Eis-I kennen (Abb. 21.27). Die in der radialen Verteilungsfunktion des Wassers zwischen 0,45 nm und 0,53 nm sowie zwischen 0,64 nm und 0,78 nm gefundenen Maxima stimmen mit der Annahme einer (im Mittel) tetraedrischen Anordnung gut überein.

Der deutliche, wenngleich schwache Peak bei 0,35 nm kann durch die Annahme

* Wir folgen hier einer Diskussion dieser Ergebnisse durch D. EISENBERG und W. KAUFMANN, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press 1969.

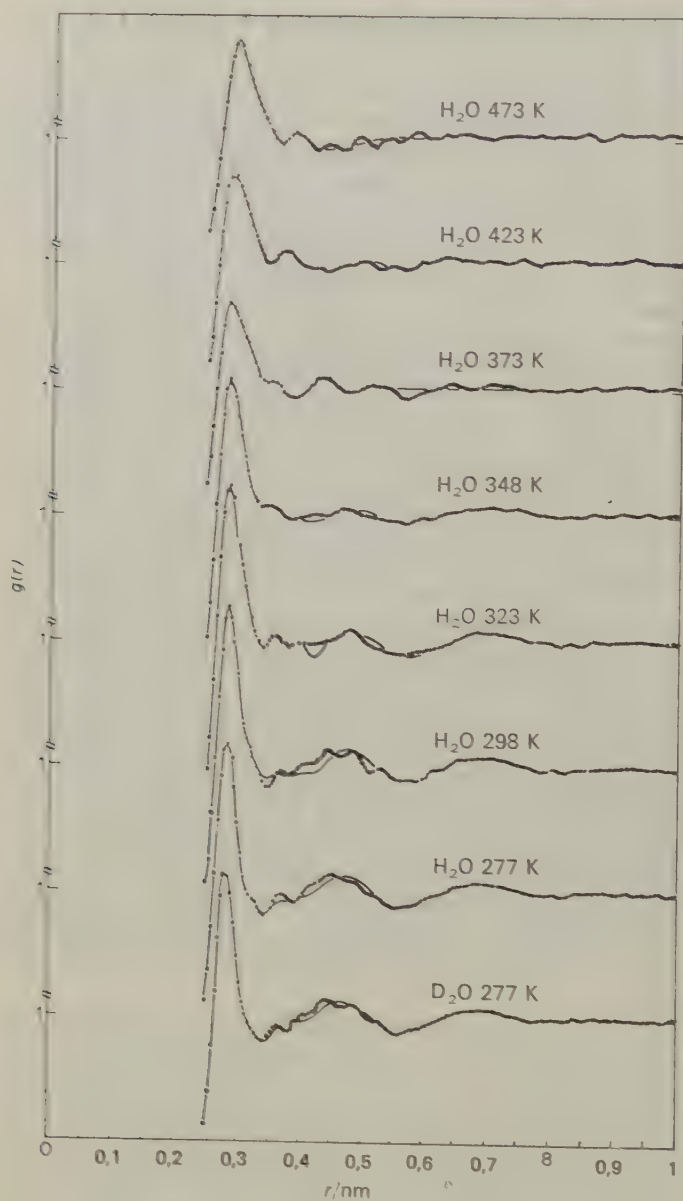


Abb. 22.3 Experimentell bestimmte Verteilungsfunktionen $g(r)$ für flüssiges H_2O bei verschiedenen Temperaturen und für flüssiges D_2O bei 277 K. Die Grundlinien der Kurven (Ausläufer bei hohen Werten von r) sind um jeweils eine Einheit vertikal verschoben. Die Messungen bis 373 K wurden bei Normaldruck durchgeführt, jene oberhalb von 373 K beim jeweiligen Dampfdruck der Probe. [Nach A. H. Narten, M. D. Danford und H. A. Levy, *Disc. Faraday Soc.* 43 (1967) 97.]

einer tetraedrischen Struktur nicht erklärt werden. Eis-I hat jedoch 6 Zwischen-gitterplätze (»Hohlraumzentren«) in einem Abstand von 0,348 nm von der zentralen Molekel. Es wurde daher vermutet, daß beim Schmelzen von Eis einige der Wassermolekeln aus ihren Tetraederplätzen in Zwischengitterplätze wandern; auf diese Weise könnte dann der Peak bei 0,35 nm in der Funktion $g(r)$ erklärt werden. Dies wird auch durch die Volumenkontraktion um etwa 9% beim Schmelzen des Eises plausibel. Nach den Röntgendaten nimmt die Besetzung der Zwischen-gitterplätze von 45% bei 277 K auf 57% bei 473 K zu.

3. Flüssige Kristalle

Sämtliche Kristalle zeigen wegen ihrer Gitterstruktur irgendeine Art von Anisotropie. Am auffälligsten ist die mechanische Anisotropie, die sich z. B. in einer bevorzugten Spaltbarkeit äußert, gewöhnlich parallel zu einer Kristallfläche. Alle Kristalle außer denen des kubischen Systems zeigen außerdem optische Anisotropie (Doppelbrechung). Im Gegensatz hierzu sind die meisten Flüssigkeiten isotrop, zeigen also keine Richtungsabhängigkeit z. B. der mechanischen und optischen Eigenschaften. Der Schmelzvorgang selbst ist, abgesehen von allen anderen ihn begleitenden Phänomenen, durch den Übergang von der Anisotropie zur Isotropie gekennzeichnet. In gewissen Fällen zeigen jedoch auch Schmelzen oder Lösungen Anisotropieerscheinungen (z. B. Doppelbrechung). Diese Anisotropie verschwindet meist allmählich mit steigender Temperatur.

Offensichtlich durchlaufen derartige Systeme beim Aufschmelzen zunächst einen Übergangszustand, den man einen *mesomorphen* (G. FRIEDEL, C. HERMANN) oder *parakristallinen* (F. RINNE) Zustand nennt; dieser geht erst bei höherer Temperatur in den »echt« flüssigen Zustand über. Da diese Übergangszustände Eigenschaften sowohl des festen als auch des flüssigen Zustandes besitzen, nennt man sie *flüssige Kristalle**. So fließen bestimmte flüssigkristalline Stoffe etwa in der Art, wie sich ein Kartenspiel verschiebt, und bilden Tropfen, deren Oberfläche sich unter dem Mikroskop als terrassenförmig erweist. Andere flüssige Kristalle fließen völlig frei, verraten aber ihre Anisotropie durch Interferenzfiguren unter dem Polarisationsmikroskop. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 22.4.

Die Fähigkeit, flüssige Kristalle zu bilden, ist eng mit der chemischen Struktur verknüpft. Als Regel gilt, daß stark asymmetrische Molekeln, vornehmlich Fadenmolekeln, und solche, die aufgrund starker zwischenmolekularer Wechselwirkungen *Schichten* oder *Schwärme* bilden können, auch mesomorphe Phasen bilden. Ein Modell des allmählichen Aufschmelzens eines Systems aus Fadenmolekeln, z. B. einer Seife, zeigt Abb. 22.5. Der Stoff bildet im kristallinen Zustand zunächst ein Schichtengitter (a). Mit steigender Temperatur erreicht die kinetische Energie einen Wert, der für die Überwindung der Kräfte zwischen den Molekelenden aus-

* Das Phänomen der flüssigen Kristalle wurde von F. REINITZER (1888) entdeckt und später von O. LEHMANN, D. FORLÄNDER und anderen systematisch untersucht.



Abb. 22.4 Mikroskopisch mit natürlichem Licht aufgenommene Struktur der Lösung eines Polypeptids in Dichloressigsäure; Beispiel für die Bildung flüssiger Kristalle durch natürliche Makromolekeln. [C. Robinson, J.C. Ward und R.B. Beevers, *Disc. Faraday Soc.* 25 (1958) 29.]

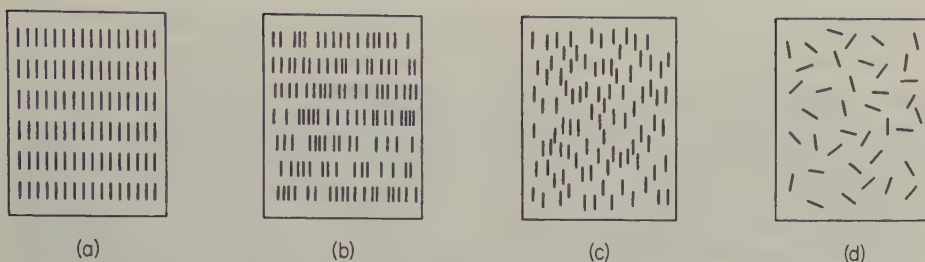
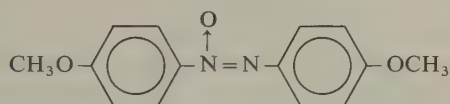


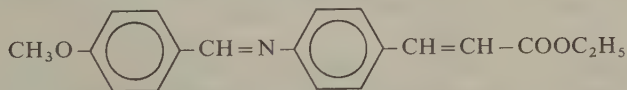
Abb. 22.5 Ordnungs Zustände von Stäbchenmolekeln in kondensiertem Zustand. (a) Kristallin – Orientierung und Periodizität; (b) Smektisch – Orientierung und Anordnung in Ebenen gleichen Abstands, keine Periodizität innerhalb der Ebenen; (c) Nematisch – Orientierung ohne Periodizität; (d) Isotrope Flüssigkeit – weder Orientierung noch Periodizität.

reicht, nicht aber zur Überwindung der starken lateralen Anziehungskräfte zwischen den langen Ketten. In der smektischen* Form (b) sind die Molekeln in gut definierten Ebenen angeordnet. In Gegenwart von Scherkräften können sich die Ebenen gegeneinander verschieben. Im nematischen** Zustand (c) ist die Ausbildung von Schichten verlorengegangen, aber die parallele Orientierung der Molekeln erhalten geblieben. Bei weiterer Steigerung der Temperatur oder, in gewissen Fällen, bei hoher Verdünnung der Lösung wird endlich der Zustand der isotropen Flüssigkeit erreicht (d).

Eine in ihren parakristallinen Zuständen recht eingehend untersuchte Verbindung ist das *p*-Azoxyanisol,



Die kristalline Form schmilzt bei 357 K zu einem flüssigen Kristall, der sich bei 423 K in eine isotrope Flüssigkeit umwandelt. Ein etwas komplizierteres Verhalten zeigt das Ethyl-*p*-anisalaminocinnamat



Dieses durchläuft zwischen 356 K und 412 K drei verschiedene flüssigkristalline Zustände. Noch eigentümlicher verhält sich das Cholesteryl bromid. Die kristalline Substanz schmilzt bei 367 K unter Bildung einer isotropen Schmelze. Diese Schmelze kann auf 340 K unterkühlt werden und bildet dann eine metastabile, flüssig-kristalline Form.

* von griech. *σμῆμα*, Seife.

** von griech. *νήμα*, Faden.

4. Gläser

Der Glaszustand der Materie ist ein weiteres Beispiel für einen Kompromiß zwischen Kristall- und Flüssigkeitseigenschaften. Die Struktur anorganischer Gläser ähnelt der stark assoziierter Flüssigkeiten (Wasser, Glykole, geschmolzener Zucker). In der Tat lassen sich z. B. Alkohole durch Eintauchen in flüssige Luft leicht in den glasartigen Zustand überführen. *Organische Gläser* wie Polymethylmethacrylat oder Polystyrol bestehen aus langen Fadenmolekeln und zeigen keine Röntgenkristallinität. (Milchig getrübbte Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyvinylchlorid sind meist teilkristallin.) Es gibt aber auch einige Beispiele für *anorganische Gläser* mit Fadenmolekeln (plastischer Schwefel, Polysilikate, Metaborsäure, Polyphosphorsäure, Polydichlorphosphazen).

Die in Abb. 22.6 gezeigten zweidimensionalen Modelle von W. H. ZACHARIASEN illustrieren den Unterschied zwischen einem Glas und einem Kristall.

Bei dem hier gewählten Beispiel des Siliciumdioxids sind die Bindungen in beiden Zuständen dieselben, nämlich starke elektrostatische Si – O-Bindungen. Sowohl Quarzkristalle als auch Quarzglas sind daher hart und mechanisch widerstandsfähig. Die Bindungen im Glas unterscheiden sich jedoch beträchtlich in ihrer Länge und daher auch in ihrer Stärke; in einem Glas gibt es also Bereiche unterschiedlicher Energie. Da sich wegen des ungeordneten Zustandes in einem Glas die Gitterkräfte nicht voll auswirken können, liegt seine innere Energie höher als

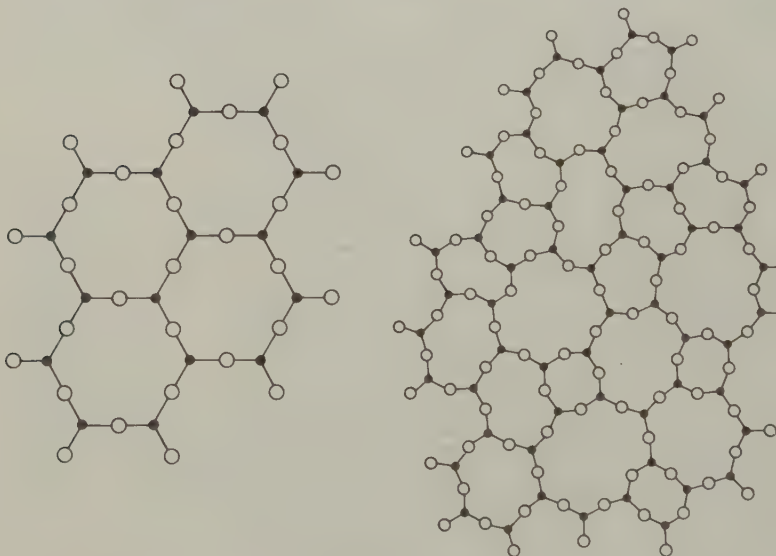


Abb. 22.6 Zweidimensionale Modelle für den kristallinen (links) und den Glaszustand (rechts). (Der glasartige Zustand von Systemen aus Fadenmolekeln mit kovalenten Bindungen ist hier nicht berücksichtigt.) Punkte symbolisieren Atome des Siliciums; Kreise symbolisieren Sauerstoffatome. (W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841.]

die des Kristalls derselben Zusammensetzung. Ein Glas schmilzt nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern zeigt einen größeren Erweichungsbereich.

Der sehr niedrige thermische Ausdehnungskoeffizient einiger Gläser, insbesondere des Quarzglas und bestimmter Metaboratgläser, läßt sich durch das Strukturmodell der Abb. 22.6 erklären. Diese Struktur ist, wie beim flüssigen Wasser, sehr »offen«, enthält also viele Leerräume. Bei einer Steigerung der Temperatur besteht also innerhalb eines gewissen Bereiches die Möglichkeit einer engeren Koordination. In einem solchen Fall expandiert die Struktur also »in sich hinein«. Dieser Effekt wirkt der normalen Expansion einer Struktur durch Dehnung der zwischenatomaren Abstände entgegen.

5. Der Schmelzvorgang

Tab. 22.1 (S. 1118) zeigt die Temperaturen, Enthalpien und Entropien des Schmelzens und Verdampfens für eine Anzahl metallischer und nichtmetallischer Stoffe. Die Schmelzenthalpien sind viel kleiner als die Verdampfungsenthalpien. Es bedarf also einer geringeren Energie, einen Kristall in eine Flüssigkeit (beides sind kondensierte Zustände) umzuwandeln als eine Flüssigkeit in den Gaszustand überzuführen. Auch die Schmelzentropien sind wesentlich kleiner als die Verdampfungsentropien. Die Verdampfungsentropien unpolarer oder wenig polarer Stoffe sind ziemlich konstant und betragen $90 \cdots 100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (TROUTONsche Regel). Die Schmelzentropien spiegeln die Unterschiede in Packungsdichte, Symmetrie und in den Gitterkräften der verschiedenen Kristalle wider; es findet sich daher keine solche Häufung von Werten in einem bestimmten Bereich wie bei den Verdampfungsenthalpien. (Flüssigkeiten sind untereinander eher vergleichbar als Kristalle.) Immerhin liegen die Schmelzentropien der meisten Metalle mit dichtester Kugelpackung in einem relativ engen Bereich von $7 \cdots 11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

6. Kohäsionskräfte in Flüssigkeiten, der Binnendruck

Das Volumen von Flüssigkeiten hängt nur wenig vom äußeren Druck ab. Dies zeigt das Vorhandensein starker Kohäsionskräfte, und jedes Modell des flüssigen Zustandes muß diese Kräfte berücksichtigen. Wenn wir zunächst einmal die Frage nach dem Ursprung dieser Kräfte beiseitestellen, dann können wir doch ihre Größe durch thermodynamische Betrachtungen abschätzen. Diese quantitative Betrachtung beruht auf der Annahme eines *Binnendrucks*.

Für die Abhängigkeit der inneren Energie vom Druck hatten wir die Beziehung [3.45] abgeleitet:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Substanz	Schmelz- enthalpie kJ mol^{-1}	Verdampfungs- enthalpie kJ mol^{-1}	Schmelz- temperatur K	Siede- temperatur K	Schmelz- entropie $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Verdampfungs- entropie $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Na	2,64	97,97	371	1187	7,12	82,54
Al	10,76	284,28	933,5	2740	11,55	109,34
K	2,33	79,05	336,8	1047	6,93	75,14
Fe (δ)	16,16	354,29	1808	3008	8,94	117,78
Ag	11,95	254,22	1234	2485	9,68	102,30
Pt	21,77	510,79	2045	4100	10,66	124,58
Hg	2,43	58,53	234	629	10,38	93,05
NaCl	28,8	170	1073	1734	26,8	98,04
KCl	25,5	161,5	1045	1686	24,4	95,79
AgCl	12,73	199	728	1820	17,5	109,34
KNO ₃	9,62		610		15,8	
BaCl ₂	22,47		1233	1833	18,2	
K ₂ Cr ₂ O ₇	36,7		671		54,7	
H ₂	0,12	0,90	14	21		42,9
H ₂ O	6,007	40,66	273	373	22,0	109,0
Ar	1,17	6,52	84	87		74,9
NH ₃	5,65	23,35	195	240	29,0	97,3
C ₂ H ₅ OH	5,02	38,7	158	352	31,8	109,9
C ₆ H ₆	9,84	30,8	279	353	35,3	81,3

Tab. 22.1 Kalorische Daten von Elementen und Verbindungen (nach D'ANS, E. LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1967, und *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th Edition, Cleveland 1977).

Bei einem idealen Gas treten keine zwischenmolekularen Kräfte auf, seine innere Energie ist daher unabhängig von seinem Volumen. Für den Binnendruck eines idealen Gases gilt daher $P_i = (\partial U / \partial V)_T = 0$. Bei einem realen Gas treten schon merkliche zwischenmolekulare Kräfte auf, die mit steigendem Druck zunehmen; es ist daher $(\partial U / \partial V)_T \neq 0$. Bei Flüssigkeiten ist der Binnendruck um Größenordnungen stärker als bei realen Gasen; er kann den äußeren Druck beträchtlich übertreffen.

Dies geht auch aus der Betrachtung der kritischen Daten hervor. Wasser hat ein kritisches Molvolumen von 45 cm^3 , als ideales Gas ein solches von 22400 cm^3 ; das Volumenverhältnis V_c^m / V_g^m beträgt also etwa $2 \cdot 10^{-3}$. Um eine solche Kompression bei einem idealen Gas zu erzeugen, müßte ein Druck von 49 MPa aufgewandt werden; tatsächlich beträgt der kritische Druck des Wassers nur 21,4 MPa. Es wirkt also schon an der Grenze zwischen gasförmigem und flüssigem Zustand beim Wasser ein Binnendruck von 27,7 MPa. Dieser nimmt bei der Kontraktion der kritischen Flüssigkeit auf das normale Molvolumen des Wassers von 18 cm^3 noch um ein Mehrfaches zu.

Der Binnendruck ergibt sich als die Differenz aus den Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen den Molekeln in einer Flüssigkeit. Er hängt daher stark

vom Volumen und damit vom äußeren Druck P ab. Diesen Effekt zeigt die folgende Zusammenstellung von Daten für den Diethylether bei 298 K.

P /MPa:	20	80	200	530	726	920	1110
P_i /MPa:	279	284	253	202	4	-159	-438

Mit zunehmendem äußerem Druck nimmt der Binnendruck zunächst nur allmählich, hernach aber rasch ab und kann bei sehr hohem äußerem Druck hohe negative Werte erreichen: Die abstoßenden Kräfte überwiegen dann stark.

Der Binnendruck hängt auch stark von der Natur der Flüssigkeit ab. Tab. 22.2

Verbindung	P_i /MPa
Diethylether	237
<i>n</i> -Heptan	251
<i>n</i> -Octan	297
Zinntetrachlorid	324
Kohlenstofftetrachlorid	331
Benzol	364
Chloroform	366
Kohlenstoffdisulfid	367
Quecksilber	1320
Wasser	2000

Tab. 22.2 Binnendruck von Flüssigkeiten bei 298 K und 0,1 MPa.

gibt eine Zusammenstellung von J. H. HILDEBRAND des Binnendrucks verschiedener Flüssigkeiten bei 0,1 MPa und 298 K. Bei linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt P_i allmählich mit der Kettenlänge zu. Polare Flüssigkeiten haben nicht selten einen höheren Binnendruck als unpolare.

Einen sehr starken Einfluß haben Wasserstoffbrücken; aus diesem Grunde ist der Binnendruck von Wasser rund 8mal größer als der anderer Stoffe mit niedriger Molmasse.

Hildebrand hat zuerst auf die Bedeutung des Binnendrucks von Flüssigkeiten für deren Löslichkeitsverhalten hingewiesen. Wenn zwei Flüssigkeiten ähnlichen Binnendruck besitzen, sind sie meist ineinander löslich; die Lösung selbst gehorcht recht gut dem RAOULTschen Gesetz. Die Lösung zweier Flüssigkeiten, deren Binnendruck stark voneinander abweicht, zeigt gewöhnlich starke positive Abweichungen vom Idealverhalten, also eine gewisse Tendenz zur Entmischung.

7. Zwischenmolekulare Kräfte

Alle Kräfte zwischen Atomen, Ionen und Molekeln sind elektrostatischer Natur. Letztlich beruhen sie alle auf dem COULOMBSchen Gesetz, wonach sich ungleiche Ladungen anziehen, gleiche jedoch abstoßen. Man spricht oft von weitreichenden und Nahbereichskräften. Diese qualitative Unterscheidung bezieht sich auf die Potenz des Abstandes, mit der die Kraft ab- oder zunimmt. Eine mit r^{-2} abnehmende Kraft wirkt also über weitere Entfernungen als eine solche, die mit r^{-7} abnimmt. Alle diese Kräfte lassen sich als Gradienten der potentiellen Energie, $F = -\partial U/\partial r$, darstellen. Es ist oft bequemer, mit potentiellen Energien als mit den Kräften zu rechnen. Auf dieser Basis können wir die folgenden Arten intermolekularer und interionischer potentieller Energien unterscheiden:

- (1) Coulombsche Wechselwirkung zwischen Ionen, $U \sim r^{-1}$.
- (2) Ion-Dipol-Wechselwirkungen, $U \sim r^{-4}$.
- (3) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, $U \sim r^{-6}$.
- (4) Wechselwirkungen zwischen Molekeln mit permanentem Dipolmoment und solchen ohne Dipolmoment, $U \sim r^{-6}$.
- (5) Wechselwirkungen zwischen dipolfreien Atomen oder Molekeln (z. B. zwischen Edelgasen, Dispersionskräfte), $U \sim r^{-6}$.
- (6) Überlappungsenergie durch die Wechselwirkungen der positiven Kerne und der Elektronenhüllen zweier eng benachbarter Molekeln; die Überlappung führt zur Abstoßung bei sehr kleinen intermolekularen Abständen mit $U \sim r^{-9}$ bis r^{-12} .

Bei dieser Aufstellung ist berücksichtigt, daß Ionen oder permanente Dipole bei der Wechselwirkung mit dipolfreien Molekeln ein Dipolmoment induzieren.

VAN-DER-WAALSSche Kräfte rühren definitionsgemäß von Wechselwirkungen der Kategorien 3 bis 5 her. Der erste Versuch, solche Kräfte durch die Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen zu erklären, stammt von W. H. KEESOM* (1912). Zwei Dipole, die sich in rascher thermischer Bewegung befinden, ziehen sich je nach ihrer augenblicklichen Orientierung an oder stoßen sich ab. Im ersteren Falle sind sie etwas näher beieinander; für die zu dieser Orientierung gehörende Anziehungsenergie gilt nach LENNARD-JONES:

$$U_d = - \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{48\pi^2 \epsilon_0^2 k T r^6} \quad [22.4]$$

Hierin sind μ_1 und μ_2 die Dipolmomente der Molekeln. Die hierdurch ausgedrückte Abhängigkeit der potentiellen Energie mit r^{-6} stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein. Diese Theorie kann uns natürlich noch keine allgemeine Erklärung der van-der-Waalsschen Kräfte liefern; es werden ja auch zwischen Molekeln ohne permanentes Dipolmoment beträchtliche Anziehungs-

* Eine etwas vereinfachte Berechnung stammt von M. W. WOLKENSTEIN, *Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle*, B. G. Teubner, Leipzig 1960.

kräfte beobachtet. DEBYE dehnte 1920 die Dipoltheorie durch die Berücksichtigung des *Induktionseffektes* aus. Ein permanenter Dipol induziert in einer anderen Molekel ebenfalls einen Dipol, wodurch eine gegenseitige Anziehung entsteht. Die Stärke dieser Wechselwirkung hängt von der Polarisierbarkeit α der Molekeln ab; hieraus ergibt sich als Energiebetrag für den Induktionseffekt:

$$U_i = - \frac{\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2} \quad [22.5]$$

Dieser Effekt ist ziemlich klein und hilft uns überdies immer noch nicht bei der Erklärung des Verhaltens von Edelgasen.

Die primäre Ursache für die Anziehungskräfte zwischen Molekeln ohne Dipolmoment ist die Dispersionswechselwirkung. Diese läßt sich folgendermaßen deuten. Bei einem Edelgasatom wie Argon ist die Elektronenverteilung um den Kern nur im Zeitmittel kugelsymmetrisch. Wenn wir das Atom jedoch in kleinen Zeitdifferentialen betrachten würden, dann fänden wir wechselnde Asymmetrien der Elektronenverteilung. Diese wirken sich so aus, daß sich das Atom wie ein schwacher Dipol verhält, dessen Orientierung sich dauernd verändert. Das zeitliche Mittel dieser kleinen Dipolmomente ist null. Wenn wir nun ein System aus Atomen oder Molekeln ohne permanentes Dipolmoment betrachten, könnte man auf die Idee kommen, daß die schwachen Dispersionsdipole benachbarter Molekeln unter Ausbildung eines Anziehungspotentials in Wechselwirkung treten. Dies kann aber nicht zutreffen, da im Zeitmittel ebenso viele anziehende wie abstoßende Orientierungen vorkommen; für die Ausbildung von Dipolketten sind die einzelnen Dipole nicht langlebig genug. Es tritt jedoch eine Wechselwirkung aufgrund einer nahezu trägheitsfreien Verschiebungspolarisation auf. Jeder momentane Argondipol induziert nämlich ein entsprechend orientiertes Dipolmoment in einem benachbarten Atom, und auf diese Weise entsteht eine kurzzeitige Anziehungskraft, die *Dispersionskraft*.

Dieses Phänomen wurde von F. LONDON quantenmechanisch behandelt (1930). Die durch diese Theorie quantitativ formulierten Kräfte nennt man daher oft *London-Kräfte*; den Ausdruck *van-der-Waalssche Kräfte* wollen wir für die Summe aller Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Molekeln beibehalten.

LONDON konnte zeigen, daß die Natur der Dispersionswechselwirkungen eng mit dem quantenmechanischen Phänomen der Nullpunktsenergie verbunden ist. Wir betrachten zwei wechselwirkende Molekeln als quantenmechanische, harmonische Oszillatoren. Hierbei führen die Elektronen Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage durch. Wegen dieser Schwingungen kommt es zu augenblicklichen Abweichungen von der Kugelsymmetrie. Das Paar äquivalenter Oszillatoren soll nun mit einer charakteristischen Frequenz ν_0 schwingen; eine quantenmechanische Berechnung ergibt dann für die LONDONSche Wechselwirkungsenergie*:

* Eine einfache Ableitung dieser Gleichung findet sich in W. KAUFMANN, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York 1957.

$$U_L = - \frac{3 h \nu_0 \alpha^2}{4 (4 \pi \epsilon_0)^2 r^6} \quad [22.6]$$

Der Zahlenwert von ν_0 ist unbekannt. Nützlicher ist daher die folgende, allgemeine Formel für die Wechselwirkung zweier verschiedener Molekeln A und B:

$$U_L = - \frac{3 I_A I_B}{2 (4 \pi \epsilon_0)^2 (I_A + I_B)} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \quad [22.7]$$

Hierin bedeuten I_A und I_B die ersten Ionisierungsenergien und α_A und α_B die Polarisierbarkeiten der Molekeln. [22.7] unterscheidet sich von der vorhergehenden Beziehung durch die Substitution der charakteristischen Frequenz ν_0 durch den Quotienten I/h .

Alle von VAN-DER-WAALSSchen Wechselwirkungen herrührenden Energiebeträge zur intermolekularen Anziehung zeigen die r^{-6} -Abhängigkeit. Der vollständige Ausdruck für die zwischenmolekulare Energie muß noch einen Ausdruck für die Überlappungsenergie enthalten, die den Anziehungsenergien entgegenwirkt und bei sehr kleinen Abständen beträchtliche Werte annehmen kann. Der Ausdruck für die gesamte Wechselwirkungsenergie lautet also:

$$U = -A \cdot r^{-6} + B \cdot r^{-n} \quad [22.8]$$

Der Wert des Exponenten n liegt je nach der Art des Systems zwischen 9 und 12. Abb. 4.4 zeigte die Potentialkurven für eine Anzahl von Gasen mit $n = 12$. Die Konstanten A und B lassen sich aus den Zustandsgleichungen berechnen.

8. Zustandsgleichung und zwischenmolekulare Kräfte

Die Berechnung der Zustandsgleichung eines Stoffes aus der Größe der zwischenmolekularen Kräfte ist ein sehr komplexes Problem. Das Grundprinzip der Methode ist zwar bekannt, die mathematischen Schwierigkeiten erwiesen sich jedoch als so groß, daß eine Lösung nur für einige sehr einfache Fälle gefunden werden konnte. Die Zustandsgleichung eines Systems zu berechnen bedeutet letztlich, seine Zustandssumme Z zu bestimmen. Hieraus läßt sich dann die HELMHOLTZsche freie Energie A unmittelbar ableiten und aus dieser wiederum der Druck; es ist $P = -(\partial A / \partial V)_T$.

Zur Bestimmung der Zustandssumme $Z = \Sigma e^{-E_i/kT}$ müssen die Energieniveaus des Systems bekannt sein. Bei idealen Gasen und idealen Kristallen können wir die Energieniveaus der einzelnen Bestandteile des Systems (Molekeln oder Oszillatoren) verwenden und die Wechselwirkungen zwischen diesen vernachlässigen. Wir nehmen also an, daß die Oszillatoren unabhängig voneinander schwingen. (Bei Flüssigkeiten ist eine solche Vereinfachung nicht möglich, da gerade die

zwischenmolekularen Wechselwirkungen für die charakteristischen Eigenschaften der Flüssigkeit verantwortlich sind.)

Einfachheitshalber wollen wir zunächst ein Gas aus Massenpunkten betrachten; diesem Bild entspräche ein Gas aus Atomen schon recht genau. Nach einer sehr eleganten Ableitung von LANDAU und LIFSHITZ* wird die Energie als die Summe der kinetischen und potentiellen Energie geschrieben:

$$E(p, q) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^2}{2m} + U(q) \right)$$

Hierin bedeuten p und q generalisierte Koordinaten; für N Atome existieren je $3N$ Werte für p und q . Die kinetische Energie erhält man nun einfach durch Summierung der unabhängigen kinetischen Energien aller Atome; die potentielle Energie ist jedoch im allgemeinen eine Funktion aller Koordinaten.

Die Zustandssumme nehmen wir in der integralen Form [5.54]:

$$Z = \int e^{-E(p,q)/kT} d\tau \quad [22.9]$$

Hierin enthält $d\tau$ alle Impuls- und Koordinatendifferentiale. Das Integral in dieser Gleichung ist das Produkt aus einem Term für die kinetische und einem solchen für die potentielle Energie; der letztere Term kann in folgender Weise geschrieben werden:

$$Q = \int \cdots \int e^{-U/kT} dV_1 dV_2 \cdots dV_N \quad [22.10]$$

Dies bedeutet, daß über die Volumenelemente jedes Atoms integriert wird. Bei einem perfekten Gas gibt es keine zwischenmolekulare potentielle Energie ($U = 0$); in diesem Falle ist Q einfach V^N . Der Term für die kinetische Energie ist für perfekte und imperfekte Gase derselbe. Wir können also schreiben:

$$A = -kT \ln Z = A^p - kT \ln \frac{1}{V^N} \int \cdots \int e^{-U/kT} dV_1 \cdots dV_N$$

Hierin ist A^p die HELMHOLTZsche freie Energie für ein perfektes Gas. Durch Addition und Subtraktion von 1 vom Integranden erhalten wir:

$$A = A^p - kT \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \cdots \int (e^{-U/kT} - 1) dV_1 \cdots dV_N + 1 \right\} \quad [22.11]$$

Wir nehmen nun an, daß das Gas von so geringer Dichte sei, daß wir nur *Zweierstöße* zu berücksichtigen haben. Desgleichen nehmen wir an, daß die Gasprobe so klein sei, daß in jedem beliebigen Zeitpunkt immer nur *ein* solcher Zusammenstoß zwischen Molekelpaaren stattfinden kann. (Durch eine solche Annahme ver-

* L. S. LANDAU und E. M. LIFSHITZ, *Statistische Physik*, 5. Aufl., Akademie Verlag, Berlin 1979.

lieren wir nichts von der Allgemeingültigkeit der Ableitung, da A eine extensive Zustandsgröße ist. Eine Verdoppelung der Menge an Gas bedeutet einfach eine Verdoppelung von A .) Das zusammenstoßende Paar können wir nun auf $\frac{1}{2}N(N-1)$ verschiedene Weisen aus den N Atomen aussuchen. Wenn die Wechselwirkungsenergie der Paare U_{12} beträgt, dann erhält das Integral in [22.11] die folgende Form:

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 \cdots dV_N$$

Da U_{12} nur von den Koordinaten der beiden Atome abhängt, können wir über alle anderen integrieren und erhalten dabei V^{N-2} . Da N sehr groß ist, können wir ohne nennenswerten Fehler $N(N-1)$ durch N^2 ersetzen; hierdurch erhalten wir:

$$\frac{N^2 V^{N-2}}{2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2$$

Wir führen diesen neuen Ausdruck für das Integral in [22.11] ein und erhalten:

$$A = A^p - kT \ln \left\{ \frac{N^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2 + 1 \right\} \quad [22.12]$$

Wir benützen nun die Tatsache, daß für sehr kleine Werte von x ($x \ll 1$)

$$\ln(1+x) \approx x$$

ist. Hiermit erhalten wir aus [22.12]:

$$A = A^p - \frac{kTN^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2 \quad [22.13]$$

Statt der Koordinaten der beiden Atome können wir die Koordinaten ihrer Massenzentren und ihre relativen Koordinaten (4-23) einführen. Durch Integration über die relativen Koordinaten erhalten wir V ; [22.13] vereinfacht sich also zu der folgenden Beziehung:

$$A = A^p - \frac{kTN^2}{2V} \int (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV \quad [22.14]$$

Dieser Ausdruck wird gewöhnlich in der folgenden Form geschrieben:

$$A = A^p + \frac{N^2 kT}{V} \cdot B(T) \quad [22.15]$$

Hierin ist

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV \quad [22.16]$$

Für den Druck gilt

$$P = -(\partial A / \partial V)_T \quad [22.17]$$

oder

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{NB(T)}{V} \right] \quad [22.18]$$

Für den Druck eines perfekten Gases gilt $P^p = NkT/V$; diese Ableitung hat uns zudem eine Beziehung für den zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ geliefert, ausgedrückt durch die potentielle Wechselwirkungsenergie U_{12} zwischen einem Molekelpaar. Dies ist ein sehr erfreuliches Ergebnis, es gilt aber nur für Gase, die wenig vom Idealverhalten abweichen. Um die Theorie auch auf Gase höherer Dichte oder gar auf Flüssigkeiten anwenden zu können, muß erst das Konfigurationsintegral Q für allgemeinere Wechselwirkungen bestimmt werden. Für Gase bei höherer Dichte läßt sich eine Reihenentwicklung von Q durchführen, wobei die empirisch gefundenen Ausdrücke für die dritten, vierten und höheren Virialkoeffizienten eingesetzt werden. Bei Flüssigkeiten konvergiert diese Reihe jedoch nicht, so daß dieser Lösungsweg verschlossen ist.

9. Theorie der Flüssigkeiten

Nachdem sich die Bestimmung des allgemeinen Konfigurationsintegrals als mathematische Sackgasse erwiesen hatte, blieben den Theoretikern noch drei Wege zur Entwicklung einer Theorie des flüssigen Zustandes:

- (1) Die Konstruktion eines vereinfachten Modells, für das das Konfigurationsintegral noch bestimmt werden kann, und Vergleich der mit diesen Modellen erzielten Resultate mit dem Experiment.
- (2) Versuch einer Berechnung der radialen Verteilungsfunktion, mit deren Hilfe die thermodynamischen Eigenschaften bestimmter einfacher Flüssigkeiten (z. B. Argon) berechnet werden könnten.
- (3) Numerische Berechnungen mit großen Digitalcomputern unter Verwendung einer Monte-Carlo-Methode (9-37).

Bei der Monte-Carlo-Methode beginnt man mit einer zufälligen Anordnung von Molekeln. Die Molekeln werden durch ihre Koordinaten $x_1 y_1 \cdot x_2 y_2 \cdots x_j y_j$ gekennzeichnet. Die Wechselwirkungen zwischen beliebigen Molekelpaaren werden durch entsprechende Wahl der Potentialfunktion für die zwischenmolekulare

Energie, $U(r_{ij})$, gekennzeichnet. Der Computer sucht nun auf's Geratewohl eine Molekel heraus, z. B. mit den Koordinaten x_j, y_j , und bewegt sie in eine neue Position $x'_j = x_j + \alpha \delta x$ und $y'_j = y_j + \beta \delta y$. Hierbei sind α und β zufällig ausgewählte Bruchteile, δx und δy sind die maximalen Koordinatenverschiebungen bei einer Bewegung. Der Computer kann nun die gesamte zwischenmolekulare Energie durch Summierung der Einzelenergien $U(r_{ij})$ sämtlicher Molekelpaare berechnen:

$$U = \sum_{\text{Paare}} U(r_{ij})$$

Der Mittelwert der potentiellen Energie des Systems läßt sich dann aus der folgenden allgemeinen Formel berechnen (vgl. [5.25]):

$$\langle U \rangle = \frac{\sum U \exp(-U/kT)}{\sum \exp(-U/kT)}$$

Diese Berechnung wird fortgesetzt, bis genug Konfigurationen für eine vernünftige statistische Mittelung ausgesucht wurden. Bei praktischen Berechnungen werden die »Schachzüge« des Computers übrigens durch die Bedingung eingeschränkt, daß keine Molekel sich einer anderen so weit nähern darf, daß starke Abstoßung auftreten würde.

Bei dieser Methode wird viel kostspielige Computerzeit verbraucht. Für ein System aus beispielsweise 108 Molekeln müssen mindestens 50000 Konfigurationen für eine zufriedenstellende Mittelwertsbildung berechnet werden.

Mit Hilfe eines Computers lassen sich auch die Ungleichgewichtsarrangements von Molekeln durch die Methode der *Molekulardynamik* berechnen. Bei dieser Methode wird die für das System gültige Bewegungsgleichung numerisch für jede einzelne Molekel gelöst. Dies geschieht dadurch, daß man zunächst die Kraft F bestimmt, die auf jede Molekel durch den Einfluß aller anderen Molekeln wirkt; anschließend wird die Gleichung $F = ma$ gelöst ($m \hat{=}$ Masse, $a \hat{=}$ Beschleunigung). Schließlich werden alle Molekelbahnen aufgezeichnet; hierdurch erhält man ein dynamisches Bild der zeitlichen Veränderung der Molekelansammlung.

Abb. 22.7 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen von WAINWRIGHT und ALDER. Die hellen Linien stellen die von einem Kathodenstrahloszillographen aufgezeichnete Berechnung der Bewegungen eines Molekelpaares dar. Die obere Figur symbolisiert einen Festkörper, in welchem die Molekeln nur um ihre Gleichgewichtslage schwingen können; das untere Bild zeigt die Molekelbahnen für die Schmelze. Die Berechnungen beruhen auf dem einfachen Modell starrer Kugeln, die miteinander in Wechselwirkung treten. Interessanterweise zeigt die Molekulardynamik selbst bei einem solch einfachen Modell die Existenz eines scharfen Phasenüberganges fest \rightarrow flüssig an.

Seit 1933 haben EYRING und seine Mitarbeiter nach einem einfachen Modell für die Struktur von Flüssigkeiten gesucht, welches die Vertracktheiten der allgemeinen statistischen Theorie vermeidet*. Sie betrachteten zunächst das *freie Volumen* der

* H. EYRING und M. S. JHON, *Significant Liquid Structures*, John Wiley, New York 1969.

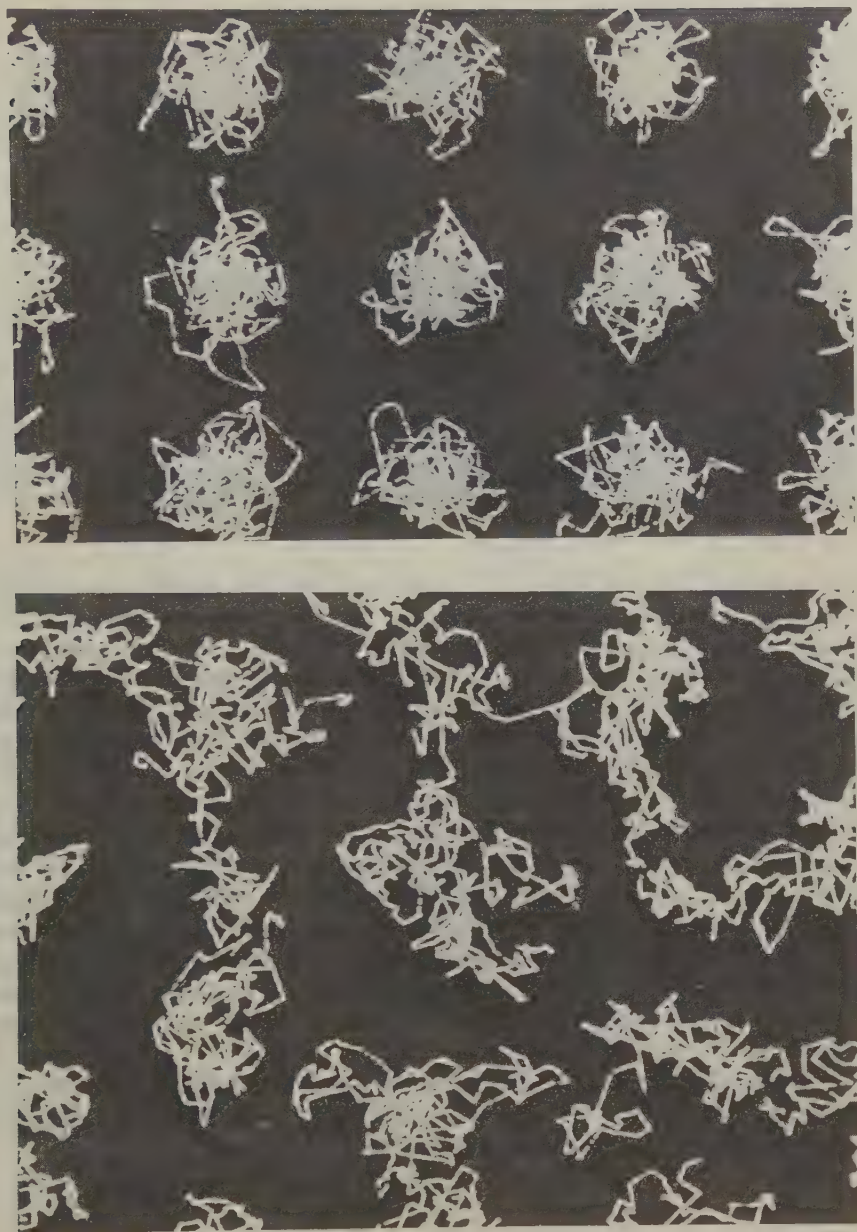


Abb. 22.7 Computersimulation des Überganges vom festen in den flüssigen Zustand nach einer Berechnung der Molekelbahnen mit der Methode der Molekulardynamik. Obere Hälfte: Verhalten der Molekeln im festen Zustand; untere Hälfte: Verhalten im flüssigen Zustand. [Nach B. J. Alder und T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 459; *Scientific American*, Oktober 1959, S. 113.]

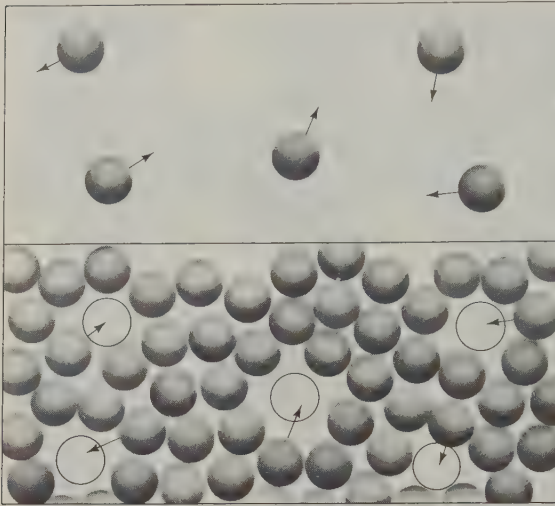


Abb. 22.8 Leerstellen in einer Flüssigkeit verhalten sich wie die Molekeln eines Gases. In einem Gas bewegen sich die Molekeln im leeren Raum, in einer Flüssigkeit bewegen sich Hohlräume zwischen Molekeln. (Nach *International Science and Technology*, März 1963.)

Flüssigkeiten, also den Raum, der nicht von Molekeln eingenommen wird. Eine Flüssigkeit besitzt bei Zimmertemperatur und Normaldruck etwa 3% freies Volumen. Dies läßt sich z.B. aus den Untersuchungen von BRIDGMAN über die Kompressibilität β von Flüssigkeiten ableiten. Solange eine Kompression im wesentlichen daraus besteht, die Hohlräume in der Flüssigkeit zusammenzupressen, hat β noch einen relativ hohen Wert. Sobald das freie Volumen verbraucht ist, fällt β rapide ab.

Abb. 22.8 zeigt das EYRINGSche Modell für eine Flüssigkeit.

Ein Gas besteht hauptsächlich aus leerem Raum, in dem sich einige *Molekeln* auf Geratewohl bewegen. Eine Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus einem mit Molekeln gefüllten Raum, in dem sich einige *Leerstellen* (Löcher) auf Geratewohl bewegen. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit steigt, nimmt die Konzentration an Molekeln in der Gasphase zu, desgleichen aber auch die Konzentration an Leerstellen in der Flüssigkeit. Im selben Maße, wie die Dichte des Dampfes zunimmt, nimmt die der Flüssigkeit ab; bei der kritischen Temperatur werden sie gleich.

Die mittlere Dichte $\bar{\rho}$ von Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht sollte annähernd konstant sein. Tatsächlich ist jedoch mit zunehmender Temperatur ein geringer, linearer Dichteabfall zu beobachten. Es gilt

$$\bar{\rho} = \rho_0 - aT \quad [22.19]$$

Hierin sind ρ_0 und a substanzspezifische Konstanten. Diese Beziehung wurde 1886 von L. CAILLETET und E. MATHIAS gefunden und heißt der *Satz der geraden Mittellinie*. Die Aussage dieser Regel wird in Abb. 22.9 an den Beispielen Helium, Argon und Diethylether verdeutlicht. Die kritische Dichte ergibt sich als Schnittpunkt der Mittellinie mit der Ordinate.

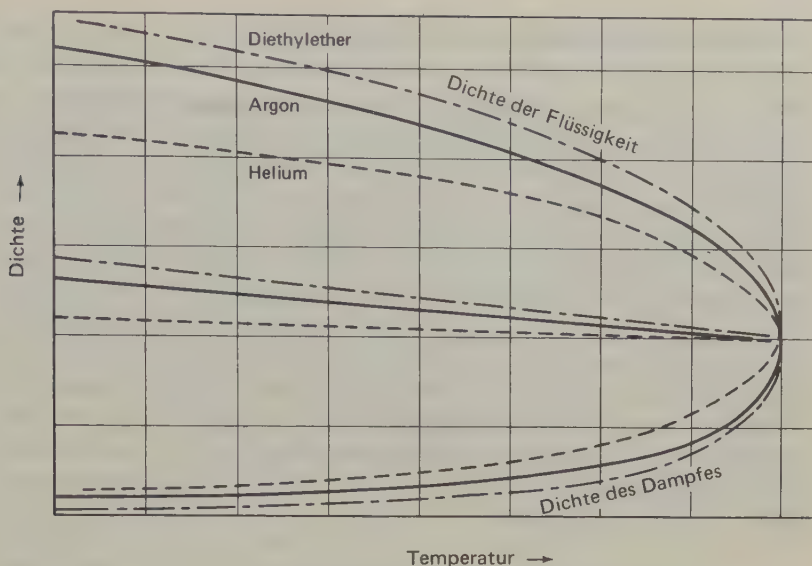


Abb. 22.9 Satz der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias.

Wie groß sind nun diese Leerstellen und wie verteilt sich das freie Volumen in einer Flüssigkeit? Eine Leerstelle hat nach EYRING am wahrscheinlichsten ungefähr das Volumen einer Molekel. Eine direkt neben einer solchen Leerstelle sitzende Molekel hätte in gewissem Sinne die Eigenschaften einer Gasmolekel; die Einführung solcher Leerstellen würde also die höchste Entropiezunahme, bezogen auf einen bestimmten Energieaufwand zur Erzeugung freien Volumens, gewährleisten. Eine von allen Seiten von anderen Molekeln umgebene Molekel hätte die Eigenschaften einer Molekel im Kristallverband.

Wenn wir keine Leerstellen außer solchen mit etwa molekularen Abmessungen zulassen und zudem annehmen, daß diese Löcher statistisch in der Flüssigkeit verteilt sind, dann gilt für den Bruchteil der Molekeln, die direkt an einer solchen Leerstelle sitzen: $(V_l - V_s)/V_l$. Hierin sind V_l und V_s die Molvolumina im flüssigen und festen Zustand. Während der obige Ausdruck für den Bruchteil »gasähnlicher« Molekeln in der Flüssigkeit gilt, gibt der Quotient V_s/V_l den Anteil an »kristallähnlichen« Molekeln an. Nach EYRING und REE sollte daher die Molwärme einer Flüssigkeit aus Atomen wie Argon durch die folgende Beziehung gegeben sein:

$$C_V^m = \frac{V_s}{V_l} 3R + \frac{V_l - V_s}{V_l} \frac{3}{2} R \quad [22.20]$$

Die Übereinstimmung mit dem Experiment war recht ermutigend. EYRING und REE haben daher die Zustandssumme Z einer Flüssigkeit als das Produkt aus zwei Termen geschrieben, die das kristallähnliche und gasähnliche Verhalten der Molekeln in einer Flüssigkeit berücksichtigen.

10. Fließeigenschaften von Flüssigkeiten

Wenn wir die mechanischen Eigenschaften eines Stoffes untersuchen wollen, pflügen wir ihn irgendwelchen makroskopischen mechanischen Belastungen auszu-
setzen. Die dabei ausgeübten Kräfte werden üblicherweise in zwei Klassen einge-
teilt: *Scherkräfte* und *Druckkräfte* (Abb. 22.10). (Der Sprachgebrauch ist hier
nicht korrekt; beide Größen haben die Dimension eines Drucks.) Bei beiden Arten
mechanischer Beanspruchung wirkt eine Kraft auf eine Flächeneinheit des Kör-
pers. Eine hierdurch verursachte Dimensionsänderung des Probekörpers nennt
man allgemein eine Verformung; je nach der Art der Beanspruchung spricht man
z. B. von einer Scherung, einer Dehnung oder einer Kompression. Das Verhältnis
zwischen Druck und erzieltm Effekt nennt man den *Elastizitätsmodul*.

Wir beschränken unsere Aufmerksamkeit auf isotrope Körper. Wenn wir auf alle
Flächen unseres Probekörpers denselben spezifischen Druck ausüben, erreichen
wir eine gleichförmige Kompression. Der Kompressionsmodul K ist dabei de-
finiert als das Verhältnis

$$K \triangleq \frac{\text{Kompressionskraft je Flächeneinheit}}{\text{Volumenänderung je Volumeneinheit}}$$

oder

$$K = V(\partial P / \partial V)_T$$

Es ist außerdem

$$K = \beta^{-1}$$

Hierin ist β die Kompressibilität.

Eine Scherbeanspruchung erzeugt eine Winkeldeformation θ (Abb. 22.10). Durch
die Scherung wird eine Ebene im Probekörper gegenüber anderen parallelen Ebe-

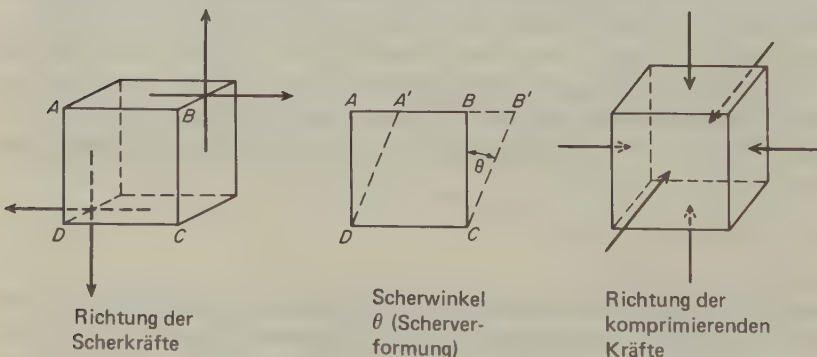


Abb. 22.10 Verhalten eines Probekörpers bei Scher- und Druckbeanspruchung.

nen in diesem Körper parallel verschoben. Der Scherdruck ist die auf die Flächeneinheit der *verschobenen Ebene* wirkende Kraft F ; die Schernachgiebigkeit ist das Verhältnis der Verschiebung zwischen zwei beliebigen Ebenen und dem Abstand zwischen diesen Ebenen. Das Maß für die Schernachgiebigkeit ist $\tan \theta = x'$.

Wohl die bezeichnendste Eigenschaft von Flüssigkeiten ist ihre große Schernachgiebigkeit; sie beginnen schon bei der Anlegung geringer Scherkräfte zu fließen. Ein Festkörper hingegen stellt den Scherkräften beträchtliche elastische Kräfte entgegen, die nach dem HOOKESchen Gesetz proportional dem Scherdruck sind: $F' = -\kappa' x'$. In Wirklichkeit fließen allerdings auch Festkörper in einem gewissen Ausmaß; allerdings müssen die Scherkräfte gewöhnlich für längere Zeit aufrechterhalten werden, bevor ein meßbarer Fluß auftritt. Dieses langsame Fließen von Festkörpern nennt man *Gleitung*. Oftmals erreicht man durch eine langsame und hohe mechanische Beanspruchung eine plastische Deformation der Festkörper, so beim Walzen, Ziehen oder Schmieden der Metalle. Solche Operationen werden durch die gegenseitige Verschiebung von Gleitebenen möglich. Obwohl das Ausmaß der Gleitung gewöhnlich klein ist, legt sein Vorhandensein doch die Vermutung nahe, daß sich die Fließeigenschaften von Flüssigkeiten und Festkörpern nur im Ausmaß, nicht aber in der Art unterscheiden.

Der geringe Scherwiderstand der Flüssigkeiten bedeutet nicht notwendigerweise, daß es in der Flüssigkeitsstruktur keine elastischen, rücktreibenden Kräfte gibt. Diese Kräfte lassen sich unter den normalen Umständen oft nur deswegen nicht beobachten, weil der Fließprozeß schneller ist als die Scherbeanspruchung. Ein einfaches Beispiel für die Demonstration der Elastizität einer Flüssigkeit ist das Hüpfen eines tangierend geworfenen, dünnen Steines auf einer Wasseroberfläche. Es gibt jedoch auch interessante Beispiele für Stoffe, die schon unter dem Einfluß der Schwerkraft fließen, bei raschen Einwirkungen sich jedoch hochelastisch verhalten. So ist ein bestimmter Silikonkautschuk so weich, daß er auf dem Tisch zu einer formlosen Masse zerfließt. Rollt man ihn jedoch zu einem Ball und wirft ihn auf den Boden, dann springt er elastisch viele Male wie ein gewöhnlicher Gummiball. Ein anderes Beispiel ist ein mit wenig Wasser angerührter Brei aus Maisstärke. Dieser läßt sich gießen und zerfließt leicht unter seinem eigenen Gewicht. Unter einem Hammerschlag zerspringt er in Stücke, die gleich hernach wieder zerfließen.

Normalerweise lassen sich die elastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten unter Scherbeanspruchung nur schwierig messen, da sie durch die irreversible *Scherviskosität* weit übertroffen werden. Die Versuche mit dem hüpfenden Stein, dem Silikonkautschuk und dem Maisstärkebrei zeigen, daß es auch für Flüssigkeiten eine *Relaxationszeit* gibt. Für diese gilt nach MAXWELL: $\tau = \eta/\kappa'$. Hierin ist η die Scherviskosität und κ' die Scherelastizität. Für leichtflüssige Stoffe mit $\kappa' \approx 10^{11} \text{ N m}^{-2}$ und $\eta \approx 0,1 \text{ Pa s}$ ist $\tau \approx 10^{-22} \text{ s}$. (Die Scherelastizität von Flüssigkeiten hat übrigens etwa dieselbe Größenordnung wie die von locker gebundenen Kristallen.) Bei leichtflüssigen Stoffen liegt also die Relaxationsfrequenz (10^{12} s^{-1}) außerhalb der Meßbarkeit. Bei Polymerlösungen ist η jedoch sehr viel größer, so daß die Relaxationsfrequenz durch Ultraschallmessungen bestimmt werden kann. Der *Viskositätskoeffizient* (oft einfach »Viskosität« genannt) einer Flüssigkeit oder

eines Gases ist definiert durch die folgende Beziehung (NEWTONSches Gesetz):

$$f = \eta \cdot \mathcal{A} \cdot \frac{dv}{dr} \quad [4.67]$$

Hierin ist f die Kraft, die notwendig ist, um der Flüssigkeit oder dem Gas mit dem Viskositätskoeffizienten η einen Geschwindigkeitsgradienten dv/dr an einer Fläche \mathcal{A} parallel zur Fließrichtung zu verleihen. Den Kehrwert der Viskosität nennt man die Fluidität; es ist $\varphi = \eta^{-1}$. Eine der bequemsten Methoden zur Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten und Gasen besteht darin, die Fließgeschwindigkeit durch zylindrische Röhren (Kapillaren) zu messen. Für praktische Messungen benützt man das HAGEN-POISEUILLESche Gesetz in der folgenden Umformung:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 l v}$$

Hierin ist r der Halbmesser und l die Länge der Kapillare; ΔP ist die Druckdifferenz an der Kapillare und $v = dV/dt$ die durch die Druckdifferenz erzeugte Fließgeschwindigkeit.

Im OSTWALDSchen Viskosimeter mißt man die Zeit, die eine bestimmte Flüssigkeitsmenge unter ihrem eigenen Druck braucht, um durch eine Kapillare zu fließen. Üblicherweise werden mit diesem Viskosimeter keine absoluten, sondern relative Messungen durchgeführt; die Dimensionen des Kapillarrohrs und das Meßvolumen brauchen dann nicht bekannt zu sein. Man bestimmt zunächst die Zeit t_0 , die das Meßvolumen einer Flüssigkeit mit bekannter Viskosität η_0 , meist Wasser, zum Ausfließen durch die Kapillare benötigt. In gleicher Weise wird die Zeit t für die unbekannte Flüssigkeit bestimmt. Für die Viskosität der unbekannten Flüssigkeit gilt dann:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{\varrho t}{\varrho_0 t_0}$$

Hierin sind ϱ_0 und ϱ die Dichten der Vergleichsflüssigkeit (z. B. Wasser) und der unbekannten Flüssigkeit.

Beim OSTWALDSchen Viskosimeter wird die Scherkraft dadurch erzeugt, daß eine Flüssigkeit an einer festen Grenzfläche vorbeigeführt wird. Beim HÖPPLER-Viskosimeter wird eine Kugelfläche mit konstanter Kraft durch die ruhende Flüssigkeit gezogen, deren Viskositätskoeffizient bestimmt werden soll. Für diese Anordnung gilt angenähert das STOKESSche Gesetz):

$$\eta = \frac{F}{6\pi r v} = \frac{g(m - m_0)}{6\pi r v} \quad [22.21]$$

Man benützt Metallkugeln von bekanntem Halbmesser r und bekannter Masse m

und bestimmt deren Grenzgeschwindigkeit beim freien Fall durch die Flüssigkeit. Die an den Kugeln wirkende Kraft F ist gleich $g(m - m_0)$; hierin ist m_0 die Masse der durch die Kugel verdrängten Flüssigkeit.

Die hydrodynamischen Theorien für das Fließen von Gasen und Flüssigkeiten sind ähnlich, obwohl der kinetisch-molekulare Mechanismus in beiden Fällen sehr verschieden ist. Dies beruht im wesentlichen auf dem verschiedenartigen Einfluß von Temperatur und Druck auf die Viskosität von Gasen und Flüssigkeiten. Bei einem Gas nimmt die Viskosität mit der Quadratwurzel der Temperatur zu und ist praktisch unabhängig vom absoluten Druck des Gases. Bei einer Flüssigkeit nimmt die Viskosität mit zunehmender Temperatur ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Anziehungskräfte zwischen den Molekeln infolge der lebhafteren Wärmebewegung geschwächt werden; im selben Maße nimmt die innere Reibung ab.

Wenn man die Viskosität einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen mißt, erhält man eine charakteristische Abhängigkeit, die sich durch die folgende empirische Funktion ausdrücken läßt:

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B$$

Die erste theoretische Deutung dieser Beziehung stammt von J. DE GUZMAN CARRANCIO (1913). Hiernach gehorcht der Viskositätskoeffizient der folgenden Beziehung:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{vis}}}{RT}\right)$$

Für theoretische Betrachtungen ist es vorteilhafter, diese Gleichung für die *Fluidität* zu formulieren:

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{A} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{vis}}}{RT}\right)$$

Dieser Beziehung liegt die folgende Deutung des Fließvorganges zugrunde. Wegen der starken zwischenmolekularen Kräfte in Flüssigkeiten muß eine Molekel eine bestimmte Energie $\Delta E_{\text{vis}}/L$ aufbringen, bevor sie sich an den sie umgebenden Molekeln vorbeischieben kann. Bezogen auf ein Mol einer Flüssigkeit ist dies die Aktivierungsenergie ΔE_{vis} für den viskosen Fluß. Die Energiegröße RT im Nenner des Exponenten berücksichtigt die Tatsache, daß die mit steigender Temperatur zunehmende, regellose Molekelbewegung den viskosen Fluß erleichtert. Der Exponentialausdruck $\exp(-\Delta E_{\text{vis}}/RT)$ ist dann ein BOLTZMANN-Faktor, der uns den Bruchteil jener Molekeln liefert, die eine hinreichende Energie für die Überwindung des Fließwiderstandes (rücktreibende elastische Kräfte) besitzen. A ist eine substanzspezifische Konstante. Bei sehr hohen Temperaturen oder verschwindend kleiner Aktivierungsenergie für den viskosen Fluß (Superfluidität) wird der BOLTZMANNsche Faktor gleich 1 und $\varphi = 1/A$. Dies ist der Zustand, bei dem sämtliche

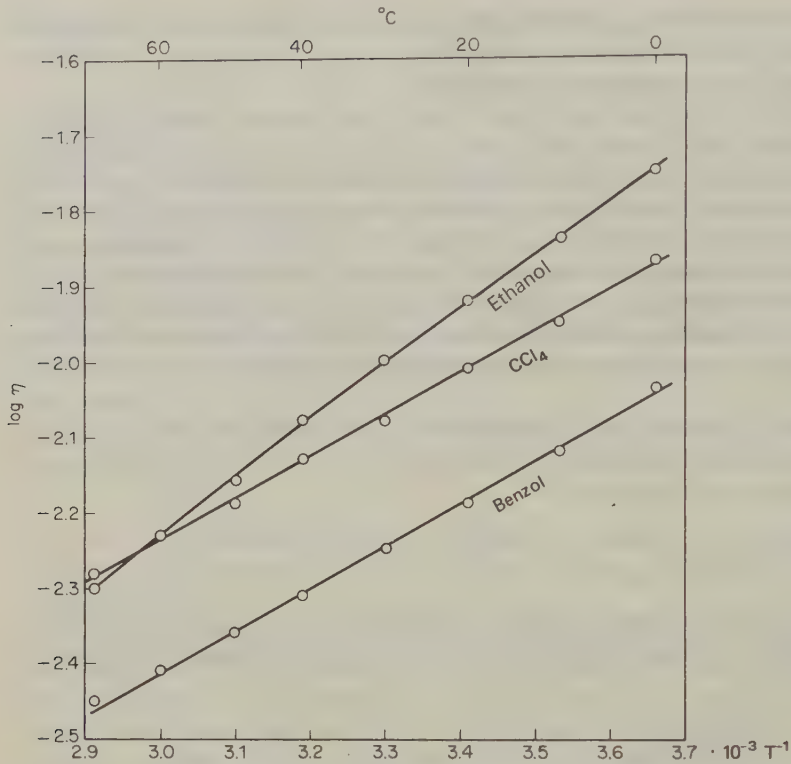


Abb. 22.11 Viskositäten verschiedener Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur ($\log \eta$ gegen T^{-1}). Die Werte für CCl_4 und Benzol liegen auf Geraden. Auch die Werte für Ethanol liegen zunächst auf einer Geraden; bei höheren Temperaturen weichen sie jedoch in Richtung niedrigerer Viskositäten ab.

Molekeln im System ohne die geringste Schwierigkeit aneinander vorbeigleiten können; schon der kleinste Energieaufwand bringt das System zum Fließen. Umgekehrt strebt der Exponentialausdruck (und damit auch die Fluidität) bei sehr niederen Temperaturen oder sehr hohen Werten von ΔE_{vis} gegen null.

Abb. 22.11 zeigt die Viskositäten verschiedener Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur ($\log \eta$ gegen T^{-1}). Bei fast allen nichtassoziierten Flüssigkeiten ergeben sich lineare Abhängigkeiten. Eine Ausnahme bilden stark assoziierende Flüssigkeiten, insbesondere Wasser. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Assoziationsgrad des Wassers mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Sehr viel schwächer, aber noch gut wahrnehmbar ist dieser Effekt beim Ethanol. Durch Logarithmieren der obigen Exponentialgleichung erhalten wir die folgenden Beziehungen:

$$\ln(\varphi A) = -\Delta E_{\text{vis}}/RT$$

$$\ln \frac{\eta}{A} = \Delta E_{\text{vis}} / RT$$

$$\log \eta - \log A = \frac{\Delta E_{\text{vis}}}{2,303 RT}$$

Hiernach erhalten wir die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses aus der Steigung der Geraden ($\log \eta$ gegen T^{-1}), die Konstante $\log A$ als Ordinatenabschnitt. Die Aktivierungsenergie ΔE_{vis} beträgt meist etwa 1/3 bis 1/4 der Verdampfungsenthalpie.

23. Kapitel

Kolloidchemie, Makromolekeln

1. Kolloide

THOMAS GRAHAM führte 1861 den Begriff *Kolloid* (von gr. $\kappa\omicron\lambda\lambda\chi$, der Leim) ein, um Dispersionen mit hohem Verteilungsgrad zu beschreiben, die sich auch bei langem Stehen nicht trennen. Er führte seine Untersuchungen an wäßrigen Leimlösungen durch* und ist der Begründer der Kolloidchemie geworden. Eine neuere Definition des Begriffes »kolloid« stammt von J. STAUFF**.

Kolloide bestehen aus einer dispersen Phase (*Dispersum*) und einer dispergierenden Phase (*Dispersionsmittel*). Dispergierte Stoffe mit einer Teilchengröße $< 0,2 \mu\text{m}$ werden als Kolloide klassifiziert; sie befinden sich im *kolloidalen Zustand*. Die Auflösungsgrenze eines gewöhnlichen Lichtmikroskops liegt bei etwa $0,2 \mu\text{m}$, so daß wir zur direkten Beobachtung kolloidaler Teilchen entweder ein Ultramikroskop (Beobachtung des Streulichtes bei indirekter Dunkelfeldbeleuchtung) oder ein Elektronenmikroskop benützen müssen. Je nach dem Aggregatzustand der Phasen in einem kolloidalen System unterscheiden wir *Räuche* (fest-gasförmig), *Nebel* (flüssig-gasförmig), *Suspensionen* oder *Sole* (fest-flüssig) und *Emulsionen* (flüssig-flüssig). Wenn sich eine zunächst in ihrer normalen Form vorliegende Phase spontan im dispergierenden Medium verteilt, sprechen wir von *lyophilen Solen*. Beispiele hierfür sind Lösungen von Polymeren (Proteine in Wasser oder Kautschuk in Benzin). Diese Lösungen zeigen wegen der hohen Molekelmasse des gelösten Stoffes viele physikalische Eigenschaften kolloidaler Suspensionen. Wenn sich andererseits ein bestimmter Stoff nicht spontan dispergiert, sondern auf irgendeine Weise in kolloidale Verteilung gebracht werden muß, dann entstehen *lyophobe Sole*. Diese lassen sich durch Kondensations- oder Dispersionsmethoden herstellen (Lichtbogen zwischen Metallen im dispergierenden Medium, Verreibungen in Gegenwart von Schutzkolloiden). Derartige Suspensionen verdanken ihre Stabilität im wesentlichen der Tatsache, daß die dispergierten Teilchen elektrische Ladungen desselben Vorzeichens tragen und sich gegenseitig abstoßen. Zu einer Koaleszenz kann es durch Entladung der Teilchen, z. B. an Elektroden, kommen.

Bei kolloidalen Dispersionen besitzen die Teilchen ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen; bei der Untersuchung von Kolloiden spielen die Oberflächeneigenschaften also eine besonders wichtige Rolle. Tab. 23.1 zeigt eine Anzahl charakteristischer Eigenschaften kolloiddisperser Systeme im Vergleich zu groben Dispersionen.

* *Trans. Roy. Soc. (London)* 151 (1861) 183

** *Kolloid-Z.* 168 (1960) 1

Verteilung		kolloid			niedermolekular
Herstellung und Natur der Dispersion	grobdispers	Dispersionskolloide	Assoziationskolloide	(Eukolloide) Molekelkolloide	
	mechanisch	mechanisch oder chemisch (Fällung)	spontan durch Bildung von Micellen (Tenside)	spontan durch Bildung lyophiler Gele oder Sole (Polymerlösungen)	spontan durch physikalische oder chemische Auflösung
	Teilchendurchmesser	> 100 nm	1 ... 100 nm		<100 nm
	Natur des Teilchens	>10 ⁹ Atome oder Molekeln im Verband	10 ³ ... 10 ⁹ Teilchen im Verband	etwa 10 ⁴ Tensidmolekeln pro Micelle	Makromolekeln mit >100 Monomereinheiten, durch Hauptvalenzen zusammengehalten
	Sichtbarkeit	mikroskopisch	ultra- oder elektronenmikroskopisch	in bestimmten Fällen im Elektronenmikroskop sichtbar	einzelnes Atom oder Ion, einzelne (kleine) Molekel
Filterierbarkeit	Papierfilter (5 · 10 ⁻⁶ m)	Membranfilter (10 ⁻⁷ ... 10 ⁻⁸ m)	nicht filterierbar	meist nicht filterierbar	nicht filterierbar
Ultrazentrifuge	sedimentiert		sedimentiert		sedimentiert nicht

Tab. 23.1 Einteilung der dispersen Phasen.

Die dispersen Phasen in kolloiden Systemen lassen sich in drei Kategorien einteilen (Tab. 23.1): Dispersions-, Assoziations- und Eukolloide (Molekelkolloide). *Dispersionskolloide* entstehen durch mechanische Verteilung (Kolloidmühle), elektrische Zerstäubung zwischen zwei Elektroden im Dispersionsmittel oder durch chemische Methoden (Fällung). Wenn hydrophobe Stoffe in Wasser dispergiert werden sollen, benötigt man zur Stabilisierung der kolloiden Verteilung meist ein *Schutzkolloid* aus der Klasse der Eukolloide (Gelatine, Polyvinylalkohol usw.). *Assoziationskolloide* rekrutieren sich im wesentlichen aus Seifen und anderen Tensiden. Bei hoher Verdünnung (in wäßriger Lösung) liegen die Tensidmolekeln zunächst molekulardispers vor. Erhöht man die Tensidkonzentration allmählich, dann kommt man zu einer Grenzkonzentration (*kritische Micellbildungskonzentration*), bei deren Überschreitung einige eigentümliche Effekte zu beobachten sind, insbesondere ein sprunghaftes Ansteigen des Lichtstreuvermögens, ein ebenso sprunghafter Abfall der Äquivalentleitfähigkeit und endlich ein Abfall des osmotischen Druckes. Diese Effekte werden durch die Assoziation der einzelnen Seifenmolekeln zu Molekelhaufen, den sogenannten *Micellen*, hervorgerufen. Ist das Dispersionsmittel stark polar (Wasser), dann orientieren sich die Fadenmolekeln mit ihren unpolaren Enden zueinander und kehren die ionischen Gruppen dem Dispersionsmittel zu. Tenside aller Art haben große technische Bedeutung als Emulgatoren, Dispergatoren, Wasch- und Reinigungsmittel erlangt.

Eine besonders wichtige Gruppe bilden die *Molekelkolloide*, die ihr besonderes Verhalten ihrer makromolekularen Struktur verdanken. Je nach ihrem Polymerisationsgrad lassen sich Linearkolloide nach STAUDINGER noch in Hemikolloide

Zustand des Dispersionsmittels	Zustand des Dispersums	Bezeichnung	Beispiele
fest	fest	Kristallossole, Vitreosole	Rubinglas (Gold in Glas), med. Zäpfchen
	flüssig	feste Emulsionen	Butter (Wasser in Fett), Opal, Milchquarz
	gasförmig	feste Schäume	Meerschäum, Bims (z. T. grobdispers)
flüssig	fest	kolloide Sole	kolloide Dispersionen von Schwefel, Silber, Gold, Eisenhydroxid usw. in Wasser
	flüssig	Emulsionen	Milch, pharmazeutische und kosmetische Emulsionen
	gasförmig	Schäume	Seifenschäum
gasförmig	fest	Räuche	Salmiakrauch, Rußqualm
	flüssig	Nebel	natürlicher Nebel, Lokomotivdampf, Schwefelsäurenebel

Tab. 23.2 Kolloide Dispersionen.

(relativ niedermolekulare Fadenmolekeln, die niederviskose Lösungen bilden), Mesokolloide (Polymere mit mittlerem Polymerisationsgrad) und Eukolloide (Polymere, die hochviskose Lösungen liefern) einteilen. Wir selbst wollen hier auf diese Unterteilung verzichten und unter Eukolloiden alle makromolekularen Systeme schlechthin verstehen.

Kolloide Dispersionen lassen sich durch geeignete Methoden aus Stoffen in nahezu beliebigen Zuständen erhalten (Tab. 23.2); die eingehendsten Untersuchungen wurden allerdings an Systemen mit flüssigem Dispersionsmittel und festem, flüssigem oder gasförmigem Dispersum durchgeführt.

Für ein Studium der Kolloidchemie muß auf Standardwerke verwiesen werden*.

2. Kolloidale Verteilungen

Bei der Herstellung lyophober Sole verwendet man Dispersions- oder Kondensationsmethoden. Dispersionen lassen sich durch einfaches Mahlen in Kugelmøhlen, durch Lichtbögen zwischen dem zu dispergierenden Material im flüssigen Dispersionsmittel oder durch Ultraschalleinwirkung auf gröbere Suspensionen erzielen. Bei den Kondensationsmethoden wird der umgekehrte Weg von der molekularen zur kolloidalen Verteilung beschritten. Dies geschieht entweder auf physikalischem oder auf chemischem Wege. Im ersteren Fall wird der im Dispersionsmittel unlösliche Stoff aus der Dampfphase im Dispersionsmittel kondensiert, oder man erzielt die kolloidale Verteilung durch Abschreckung einer Lösung (bei positivem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit). Sehr zahlreich sind die auf chemischen Fällungsreaktionen beruhenden Methoden zur Herstellung lyophober Sole. In vielen Fällen ist zur Stabilisierung des Sols die Gegenwart eines Schutzkolloids notwendig.

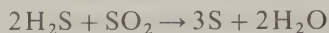
Ob bei der Kondensation einer zweiten Phase in einem Dispersionsmittel eine stabile kolloidale Verteilung entsteht oder nicht, ist ein komplexes Problem. Eine große Rolle spielt die Kinetik der Keimbildung in einer homogenen, übersättigten Phase und das anschließende Wachstum der Kristallkeime durch Diffusion der Kristallbildner an ihrer Oberfläche. Die Stabilität der Dispersionen hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der die kolloidalen Teilchen zusammenwachsen und zum Schluß Aggregate bilden, die aus dem Sol ausfallen. Ein wichtiger Faktor ist das Maß der ursprünglichen Übersättigung. Je höher diese ist, um so mehr Kristallkeime werden gebildet; dann aber bleiben die Teilchen beim nachfolgenden Wachstum wegen der vorgegebenen Menge an ausfallendem Stoff kleiner. Bei Fällungsreaktionen wird die Solbildung durch niedrige Elektrolytkonzentrationen begünstigt. Ionen neigen nämlich dazu, die elektrischen Ladungen an den Kolloid-

* Zum Beispiel Wo. OSTWALD, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*; Steinkopff, Dresden 1944.

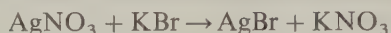
J. STAUFF, *Kolloidchemie*; Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

B. JIRGENSONS, M. E. STRAUMANIS, *A Short Textbook of Colloid Chemistry*; Pergamon Press, Oxford 1962.

teilchen zu neutralisieren; damit wird aber ihre Koagulation erleichtert. Aus diesem Grunde entstehen bei der Reaktion



stabile Schwefelsole: Die Ionenkonzentration in diesem System ist verschwindend klein. Andererseits beobachten wir bei der Reaktion



die Ausfällung von AgBr, da sowohl die K^+ - als auch die NO_3^- -Ionen die elektrische Abstoßung zwischen den AgBr-Teilchen verringern.

Die Teilchen in einem Sol haben gewöhnlich eine ziemlich breite Größenverteilung; es wurden jedoch Methoden zur Herstellung *monodisperser Sole* von einheitlicher Teilchengröße entwickelt. Solche Sole lassen sich für theoretische Untersuchungen sehr gut gebrauchen. Die grundlegende Idee bei diesen Methoden ist die Schaffung von Kondensations- oder Fällungsbedingungen, bei denen die Keimbildung schlagartig einsetzt und nur für eine sehr kurze Zeit anhält; anschließend wachsen die Mikrokristallite in einer Lösung geringerer Übersättigung. Gute Beispiele für diese Methode finden sich in der Arbeit von LA MER. Zur Untersuchung der so erhaltenen Kolloidteilchen wird vor allem die Elektronenmikroskopie eingesetzt. Abb. 23.1 zeigt als Beispiel die Aufnahme eines Goldsols.

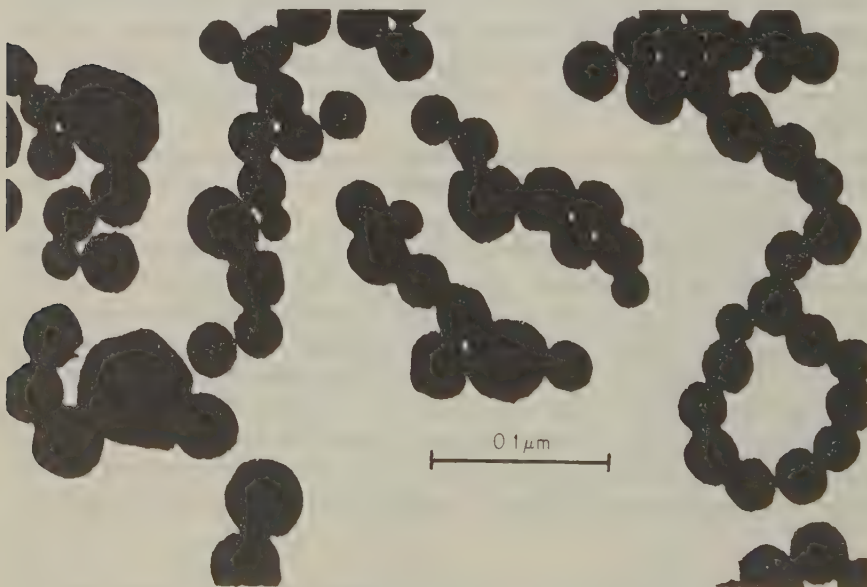


Abb. 23.1 Annähernd monodisperses Goldsol, das kurz vor der Koagulation durch die Adsorption von Kationen geschützt wurde (H. Thiele, Universität Kiel).

Der Grund für die Stabilität lyophober Sole (in Abwesenheit von Schutzkolloiden) ist die elektrische Doppelschicht, von der die Teilchen umgeben sind; wegen der gleichartigen Ladung der äußeren Schicht stoßen sich die Teilchen gegenseitig ab. Ein derartiges Sol ist also extrem empfindlich gegenüber der Konzentration und der Ladung von Ionen im dispergierenden Medium. Titriert man z. B. eine 10^{-3} -molare KI-Lösung mit einer 10^{-1} -molaren Lösung von AgNO_3 , dann bildet sich ein AgI -Sol, bei dem die Teilchen eine negativ geladene, diffuse Doppelschicht besitzen. Dies ist auf die bevorzugte Adsorption von I^- -Ionen zurückzuführen. Wenn man die Konzentration an I^- in der Lösung auf etwa 10^{-10} mol reduziert, koagulierte das Sol rasch. Titriert man jedoch 10^{-3} n AgNO_3 mit 10^{-1} n KI, dann bildet sich durch die Adsorption von Ag^+ -Ionen ein positiv geladenes Sol. Dieses Sol koagulierte, wenn die I^- -Konzentration der Lösung einen Wert von 10^{-6} mol dm^{-3} überschreitet.

3. Geschichtliche Entwicklung der Makromolekularchemie

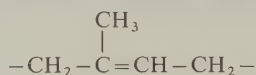
Der üppigste und billigste Produzent für makromolekulare Stoffe ist die Natur selbst. Gemessen an dem, was in den Wäldern der Erde an Zellulose und in tierischen Organismen an Eiweißstoffen gebildet wird, ist die technische Jahresproduktion von immerhin etwa 40 Millionen Tonnen an makromolekularen Werkstoffen aller Art bescheiden. Täglich werden allein in den Nutzwäldern der Erde etwa 4 Millionen Tonnen an Holz gebildet; das übertrifft die Jahresproduktion an Polyethylen aller Industriestaaten.

Die drei wichtigsten makromolekularen Naturstoffe sind die Cellulose, die Polypeptide und der Kautschuk. Holz, tierisches Horn, Wolle und Seide gehören zu den ältesten Werkstoffen. Sehr viel später wurde der aus dem Milchsaft von *Hevea brasiliensis* und anderen Gummibäumen gewonnene Kautschuk verwertet. Von Kolumbus wird erzählt, daß er auf seiner zweiten Amerikareise von den Eingeborenen auf Haiti Spielbälle aus geräuchertem Kautschuk als Geschenk bekam (in der Sprache der Tupi-Indianer bedeutet *kau-utschu* »weinender Baum«). Nach vielen Versuchen gelang es 1839 dem Amerikaner GOODYEAR, den Kautschuk durch Erhitzen mit Schwefel in einen nichtklebrigen, unlöslichen, elastischen Stoff zu verwandeln. Im selben Jahr hielt der deutsche Apotheker SIMON das erste synthetische Polymer in Händen (ohne es zu wissen), das Polystyrol. Das monomere Styrol hatte er zuvor durch Pyrolyse des Naturharzes Styrax gewonnen. Um die Jahrhundertwende begann mit den Phenol-Formaldehyd-Harzen des flämischen Chemikers BAEKELAND die Entwicklung der synthetischen Harze. Im ersten Weltkrieg begann mit dem Methylkautschuk, einem Polydimethylbutadien, die Entwicklung der Synthesekautschuke.

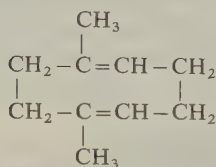
Die Neigung der Chemiker, sich eingehender mit der Natur harz- und kautschukartiger Körper zu beschäftigen, war lange Zeit gering, vermutlich weil es sich um Substanzen handelte, die nicht kristallisieren wollten, daher auch keinen definierten Schmelzpunkt zeigten und sich auch im Hochvakuum nicht destillieren ließen.

Schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts fuhr man auf Fahrrädern und Automobilen, die mit Gummireifen ausgerüstet waren. Aber man wußte weder, daß das Mastizieren ein Molekelabbau, noch, daß das Vulkanisieren ein Vernetzungsprozeß, noch endlich, daß Kautschukmolekeln überhaupt Riesenmolekeln sind. Man hielt sie vielmehr für Assoziationskolloide, also im Prinzip für niedermolekulare Körper.

Um ein Beispiel zu geben: Schon 1826 hatte man die Zusammensetzung des gereinigten Naturkautschuks analytisch als C_5H_8 bestimmt. 1860 erhielt man durch trockene Destillation des Kautschukkohlenwasserstoffs in hoher Ausbeute das Isopren, C_5H_8 , als wesentlichen Baustein der Kautschukmolekel. Zu Anfang des 20. Jahrhunderts fand man endlich als Struktureinheit das 2-Methylbutenylen



Da chemisch keine Endgruppen festgestellt werden konnten und man sich zur Hypothese von Riesenmolekeln, die durch Hauptvalenzen zusammengehalten werden, noch nicht entschließen wollte, setzte sich zeitweilig die Annahme durch, die Kautschukmolekel bestünde aus Dimethylcyclooctadien, das in Lösung wiederum als Assoziationskolloid vorliege:



Einige wenige synthetische Polymere wanderten nicht wie ihre als Pechе oder Harze bezeichneten geringeren Brüder zum Abfall, sondern fanden begrenztes Interesse. Dazu gehören das hexamere Ethylenoxid (etwa 1860), das 1879 aus Isopren hergestellte Polyisopren und die 1880 hergestellte Polymethacrylsäure. Von den zu Beginn dieses Jahrhunderts hergestellten Phenol-Formaldehyd-Harzen BAEKELANDS war schon die Rede.

Die entscheidende Wende kam in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts, als FREUDENBERG und W. KUHN polymere Cellobiose als Struktur der Cellulose erkannten, SPONSLER und DORE aus Röntgendaten ein weitgehend korrektes Modell des Cellulosekristalls mit »Primärvalenzen« zwischen den Kettenbausteinen gewannen, STAUDINGER und seine Mitarbeiter die makromolekulare Struktur des Naturkautschuks, des Polystyrols und des Polyoxymethylens postulierten und daran gingen, diese Hypothese durch stufenweise Synthese der Makromolekeln zu beweisen, und als H. F. MARK eine Theorie der Kautschukelastizität aufstellte. Wenig später, nämlich 1929, begann der amerikanische Chemiker W. H. CAROTHERS eine Versuchsserie über Polykondensationsreaktionen, die zu hochmolekularen Produkten führten. Ein erster Durchbruch gelang 1934 mit Polyamid-9 aus 9-Aminocapronsäure. Das erfolgreichste Produkt seiner Versuche

war das Polyamid-6,6 aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure (1935). Ein Polyamid-6 auf der Basis von Caprolactam wurde Anfang 1938 von dem deutschen Chemiker PAUL SCHLACK entwickelt (»Perlon«). Es hat in der Zwischenzeit das Polyamid-6,6 weltweit überflügelt.

Ein beträchtliches Hindernis für die allgemeine Anerkennung der Staudingerschen Hypothese der makromolekularen Natur von Eukolloiden waren die Fehlschläge beim Versuch des Nachweises der Endgruppen in Polymeren. Mittlerweile ist es geglückt, die Art der Endgruppen selbst in Hochpolymeren mit einem Polymerisationsgrad bis etwa 5000 zu bestimmen. Man bedient sich hierbei z. B. markierter Verbindungen, die mit den Endgruppen reagieren; auch infrarotspektroskopische Methoden oder die Anwendung reaktiver Farbstoffe führten zum Erfolg. Damals waren die angewandten Methoden nicht empfindlich genug, und man unterschätzte außerdem den Polymerisationsgrad von Polymeren. Eine Erklärung für den vergeblichen Versuch des Nachweises von Endgruppen schien die Annahme Staudingers zu bieten, daß eine Polyreaktion nicht notwendigerweise durch Terminationsschritt abgebrochen werde, da die reaktive Endgruppe von einer gewissen Größe der Makromolekel an unreaktiv werde, etwa durch Einbettung in die verknäulte Makromolekel. In der Tat wurde diese Annahme sehr viel später für einige Sonderfälle bestätigt (Fällungspolymerisation, »lebende Polymere« bei der ionischen Polymerisation).

Staudinger bot aber Ende der zwanziger Jahre noch eine Alternativerklärung mit der Annahme von makromolekularen Ringstrukturen. Diese wurde als hinreichend plausibel erachtet, bis FLORY 1937 in einer grundlegenden Arbeit die Polymerisation in drei Teilreaktionen gliederte, die Startreaktion, die Wachstumsreaktion und die Abbruchreaktion (9-19). Flory konnte zwingend beweisen, daß die Endgruppen in Polymeren aus normalen chemischen Gruppen bestehen. Damit war die makromolekulare Natur der Eukolloide endgültig bewiesen. Von Flory wurde außerdem zum ersten Mal die durch Übertragungsmechanismen hervorgerufene Verzweigung der Polymerketten nachgewiesen.

Ein weiteres, bis zum heutigen Tage sehr schwieriges Problem war noch die Bestimmung der Molmasse der Polymeren. Staudinger hat als erster systematisch die Abhängigkeit der Viskosität der Lösungen von Polymeren von deren Molmasse untersucht; er fand eine quantitative Beziehung zwischen der Viskositäts-erhöhung eines bestimmten Lösemittels durch ein Polymer, dessen Konzentration (in Grundmolen, s. 23-3) und dessen mittlerer Molmasse. Diese Beziehung erhielt später durch MARK und HOUWINK ihre allgemeingültige Form (s. 23-12). Dies war der Stand Ende der dreißiger Jahre. In den folgenden zwei Jahrzehnten wurde systematisch an verschiedenen Monomeren gearbeitet. Insbesondere wurden die Reaktionsmechanismen bei der radikalischen, der anionischen und der kationischen Polymerisation, bei der Cyclopolymerisation und bei den Polyadditionsreaktionen der Isocyanate weitgehend aufgeklärt. Ein ungelöstes Problem jedoch war die Frage, wie man bei der Polymerisation von Dienen, insbesondere Butadien und Isopren, sterisch einheitliche Polymere erhalten könne. Ein weiteres, diesem verwandtes Problem war die Darstellung von Vinylpolymeren mit regelmäßiger Konfiguration an den pseudoasymmetrischen C-Atomen in der

Kette. Beide Probleme ließen sich mit den ZIEGLERSchen Koordinationskatalysatoren [zunächst $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TiCl_4] lösen; der Nachweis der sterischen Einheitlichkeit der mit Zieglerkatalysatoren polymerisierten α -Olefine und Diolefine war dann das Verdienst des kongenialen Italieners NATTA.

4. Polymere, Makromolekeln und Polyreaktionen

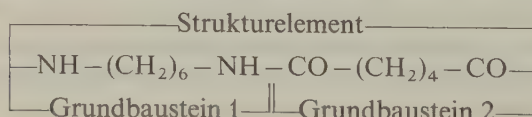
Unter einem *Polymer* versteht man eine Substanz, deren Molekeln ihrer Formel nach ein Vielfaches eines Grundbausteins, des Monomeren, darstellen (A_n). Die Werte für n besitzen eine gewisse Verteilung. Binäre, ternäre usw. Copolymere sind solche Polymere, die zwei, drei usw. verschiedene Grundbausteine enthalten. Je nach der Verteilung dieser Einheiten in einer Kette spricht man von alternierenden $[(\text{AB})_n]$, statistischen $[(\text{A}_m\text{B}_n)_x]$, m und n bedeuten unterschiedliche kleine Zahlen] oder Blockcopolymeren (wie zuvor; m und n bedeuten hier jedoch große Zahlen). Unter Pfropfpolymeren versteht man Polymere, bei denen auf eine Hauptkette, die aus einem Homo- oder Copolymeren bestehen kann, lange Seitenketten aufgepfropft sind.

Die Bezeichnung »Polymer« sollte nicht verwendet werden, wenn bei einer Polyreaktion so zahlreiche Nebenreaktionen (Abspaltung kleiner Molekeln, Umlagerung, Vernetzung usw.) eintreten, daß das entstehende Produkt verschiedene Strukturmerkmale besitzt und mit keiner einfachen Formel mehr beschrieben werden kann. In diesem Falle sprechen wir einfach von Makromolekeln.

Eine Makromolekel kann aus einem oder mehreren *Grundbausteinen* aufgebaut sein. Bei den durch Polymerisation (s. u.) entstandenen Makromolekeln ist der Grundbaustein identisch mit der *Monomereinheit*. Copolymere enthalten naturgemäß so viele verschiedene Grundbausteine, wie bei ihrer Herstellung Monomere verwendet wurden. Dasselbe gilt für Polykondensationsprodukte aus verschiedenen Ausgangsstoffen (Polyester aus mehrwertigen Säuren und Alkoholen, Polyamide aus Diaminen und Dicarbonsäuren). Die Molmasse der Monomereinheit beziehungsweise des Strukturelements (s. u.) wird als *Grundmol* bezeichnet.

Das *Strukturelement* ist die kleinste, sich in der Kette eines Polymeren wiederholende chemische Gruppierung. Entsteht durch eine regelmäßige Konformation der Strukturelemente eine übergeordnete Struktur, z. B. eine Helix, dann tritt ein zusätzliches Strukturmerkmal auf, die *Identitätsperiode* (kristallographische Wiederholungseinheit).

Bei den Vinylpolymeren ist das Strukturelement identisch mit dem Grundbaustein und der Monomereinheit. Beim Polyethylen und Polytetrafluorethylen ist es kleiner: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$. Bei binären Polyestern und Polyamiden ist das Strukturelement naturgemäß größer, als es die Grundbausteine sind:



Polymerhomologe sind Makromolekeln, die dasselbe Strukturelement besitzen und sich nur im *Polymerisationsgrad* unterscheiden. Dieser gibt die Zahl der in einer Makromolekel gebundenen Strukturelemente an.

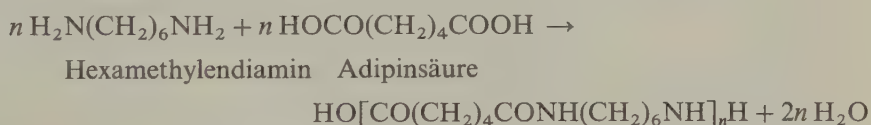
Der *mittlere Polymerisationsgrad* polymolekularer, polymerer Systeme kann aus der mittleren Molmasse des makromolekularen Systems und dem Grundmol berechnet werden. Da die *mittlere Molmasse* je nach der Bestimmungsmethode und dem jeweils ins Auge gefaßten Mittelwert (Zahlenmittel, Massenmittel) verschiedene Werte annimmt, ist auch der mittlere Polymerisationsgrad von der zugrunde gelegten mittleren Molmasse abhängig.

Von der Raumerfüllung linearer Polymere mag die folgende Betrachtung ein Bild geben. $8 \cdot 10^4$ C-Atome paraffinisch gebunden und linear angeordnet, ergeben eine Fadenmolekel von etwa $10 \mu\text{m}$ Länge. Dies entspricht einer Polyethylenmolekel mit einer Molmasse von 960 kg mol^{-1} . Packt man dieselbe Anzahl von C-Atomen in Diamantbindung in einen Würfel, dann hat dieser eine Kantenlänge von lediglich 7,7 nm. Mit einer Polyethylenmolekel vom Polymerisationsgrad 10^{18} käme man bis zum Mond; diese Fadenbrücke wöge weniger als $1/20 \text{ mg}$.

Man unterscheidet drei Arten von Polyreaktionen, die Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition. Die *Polymerisation* ist eine Kettenreaktion (9-19), bei der sich ungesättigte oder zyklische Molekeln aneinanderlagern; der Mechanismus kann radikalisch oder ionisch sein. (Die Polymerisation mit Komplekatalysatoren kann als ein Sonderfall der ionischen Polymerisation aufgefaßt werden.)

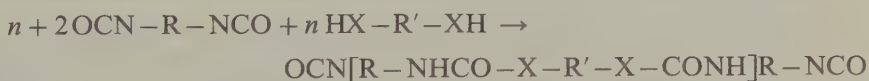
Bei der *Polykondensation* reagieren die niedermolekularen Ausgangsstoffe unter Abspaltung kleiner Molekeln, meist H_2O . Die Zwischenprodukte sind beständige Spezies, und die Reaktion führt in der Regel zu einem Gleichgewicht. Wenn beide Ausgangsstoffe bifunktionell sind, entstehen lösliche, lineare Polymere.

Ein Beispiel ist das von CAROTHERS 1934 synthetisierte Polyamid-6,6:



(Im Reaktionsprodukt wurden auch zyklische Oligomere nachgewiesen.)

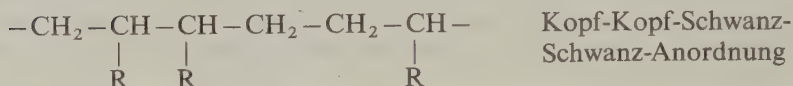
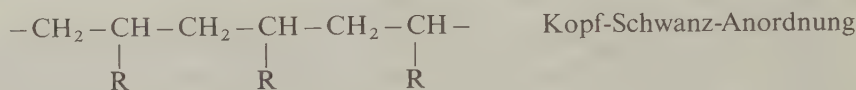
Bei der *Polyaddition* lagern sich reaktive, kleine Molekeln unter Verschiebung von Atomen oder kleinen Gruppen aneinander. Das bekannteste Beispiel ist die Polyaddition von Diisocyanaten mit Dialkoholen oder anderen Molekeln mit zwei oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen:



Bei Verwendung mehrwertiger Alkohole entstehen Polyurethane, bei Verwendung von Diaminen Polyharnstoffe.

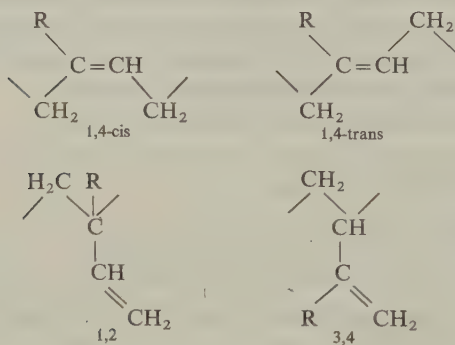
5. Konfiguration und Konformation

Bei Homopolymeren (und erst recht bei Copolymeren) gibt es zahlreiche Möglichkeiten der *Strukturisomerie*. Sehr allgemein ist die auf Übertragungsvorgänge zurückzuführende Lang- und Kurzkettenverzweigung. Bei Vinyl- und Vinylidenpolymeren führt die unterschiedliche Verknüpfung von Monomereinheiten zu den folgenden Strukturisomeren:



Alle bisher untersuchten Vinyl- und Vinylidenpolymeren besitzen überwiegend Kopf-Schwanz-Struktur.

Eine andere Art der Strukturisomerie tritt bei polymeren Olefinen auf, die durch Polymerisation von konjugierten Dienen (Butadien, Isopren) entstehen:



(Beim Polybutadien sind die 1,2- und 3,4-Strukturen identisch.)

Naturkautschuk aus *Hevea brasiliensis* ist ein reines cis-1,4-Polyisopren. Das trans-Isomere, Guttapercha, wird vor allem aus *Palcaquium gutta* und *P. oblongifolia* gewonnen und ist bei Zimmertemperatur kristallin. Beide Isomeren lassen sich mittlerweile in reinem Zustand durch Verwendung stereospezifischer Katalysatoren herstellen. Die Herstellung sterisch reiner 1,2- oder 3,4-Polyisoprene ist noch nicht geglückt; ein »äquibinäres«, alternierendes 1,2-3,4-Polyisopren wurde von TEYSSIE et al. synthetisiert. Darstellung und Strukturaufklärung sowohl des isotaktischen als auch des syndiotaktischen Poly(1-vinylethylen)s gelangen (Tab. 23.3).

Polymeres	Schmelzpunkt (°C)	Identitätsperiode (nm)	Dichte (g cm ⁻³)
trans-Polybutenyl* [*]	146	0,845 Form I	0,97
		0,465 Form II	0,93
cis-Polybutenyl	2	0,86	1,01
Isotaktisches Poly(1-vinylethylen)	126	0,65	0,96
Syndiotaktisches Poly(1-vinylethylen)	156	0,514	0,96

Tab. 23.3 Physikalische Eigenschaften der vier stereoregulären Butadienpolymeren.

Besonders interessant und von großer technischer Bedeutung ist die *Stereoisomerie* von Polymeren aus Vinylmonomeren des Typs $\text{CH}_2 = \text{CHX}^{**}$. Das tertiäre C-Atom in diesen Polymeren ist pseudoasymmetrisch: Wiewohl die beiden Nachbarn in der Polymerkette gleich sind (Methylengruppen), können die beiden unterschiedlich langen Kettenreste formal als unterschiedliche Substituenten aufgefaßt werden; es besteht also die Möglichkeit der R- und der s-Konfiguration^{***}. Bei der üblichen radikalischen Polymerisation entstehen in einer Polymerkette gleich viele, aufs Geratewohl aufeinanderfolgende R- und s-Strukturen, vorausgesetzt, daß nicht andere Faktoren eine Folge gleicher oder alternierender sterischer Strukturen begünstigen. Mit stereospezifischen ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren gelingt es jedoch, Polymere mit durchgehender R-(s-) oder alternierender R,s-Struktur herzustellen. NATTA nannte die ersteren *isotaktisch*, die letzteren *syndiotaktisch*. Bei planarer Darstellung der Ketten und ebener Projektion ergeben sich die in Abb. 23.2 gezeigten Strukturbilder.

Derartige sterisch einheitliche Vinylpolymere sind optisch inaktiv. *Optisch aktive Polymere* lassen sich durch Polymerisation optisch aktiver Monomeren mit asymmetrischem Kohlenstoffatom erhalten; Beispiele für solche Monomere sind 1,2-Propylenoxid (asymmetrische C-Atome in der Hauptkette) und Menthylmethacrylat (asymmetrische C-Atome in den Seitengruppen).

Verschiedene *Konfigurationen* lassen sich nur durch Bruch von Hauptvalenzen ineinander überführen. Im Gegensatz hierzu entstehen die verschiedenen *Konformationen* einer Molekel durch Verdrehung bestimmter Gruppen um Einfachbindungen. Beispiele hierfür sind die *gauche*- und *trans*-Konformationen in ω -disubstituierten Alkanen (n-Propylchlorid, 17-8) und die Sessel- und Wannenform des Cyclohexans. Bestimmte Strukturregelmäßigkeiten, insbesondere Stereoregularität (Isotaxie, Syndiotaxie) neigen dazu, eine Polymerkette in eine bestimmte konformative Ordnung zu zwingen. Dies gilt vor allem für den festen Zustand; es wurden aber auch schon in Lösungen und Schmelzen persistierende

* Das trans-Polybutenyl existiert in zwei kristallinen Formen. Die Form I ist stabil unterhalb 348 K, die Form II zwischen 348 K und dem Schmelzpunkt.

** G. NATTA, *Angew. Chem.* 68 (1956) 393. Für ein eingehendes Studium hervorragend geeignet ist das von A. D. KETLEY herausgegebene Buch *The Stereochemistry of Macromolecules* (3 Bde.), Marcel Dekker, New York 1967.

*** R. S. CAHN, C. K. INGOLD, V. PRELOG, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413.

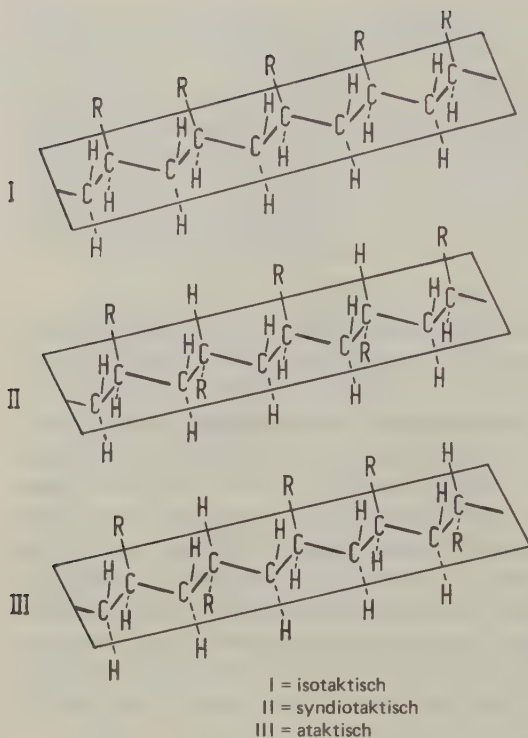


Abb. 23.2 Stereoisomerie bei Vinylpolymeren in planarer Darstellung (nach Natta, loc. cit.). (Die planare Konformation ist meist nicht die natürliche Konformation fester eutaktischer Polymerer.)

Helices beobachtet. Die regelmäßige Aufeinanderfolge bestimmter Konformationen in einer Fadenmolekel führt zu einem Zustand, der als eindimensionale Kristallinität (ebenes Zickzack, Helices, andere reguläre Konformationen) aufgefaßt werden kann. Dies zeigt Abb. 23.3 am Beispiel dreier verschiedener Helixkonformationen bei isotaktischen Vinylpolymeren. Eine regelmäßige Kettenkonformation ist Voraussetzung für eine dreidimensionale Ordnung.

Ein besonders interessantes Phänomen ist die eindimensionale Polymorphie, welche darauf beruht, daß eine bestimmte Polymerkette oder die Substituenten an dieser Kette unterschiedliche definierte Konformationen annehmen können. Ein Beispiel hierfür ist das Polybuten-1, welches bei Zimmertemperatur aus (3/1)-Helices besteht; aus der Schmelze kristallisiert jedoch eine nur bei höherer Temperatur beständige Modifikation mit (11/3)-Helices. Ein anderes Beispiel ist das syndiotaktische Polypropylen, welches in einer ebenen Zickzack- und in der Konformation einer Doppelspirale vorkommen kann.

Manchmal wird eine bestimmte Kettenkonformation durch die Richtung der Dipolmomente polarer Gruppen in den Monomereinheiten erzwungen. Ein gutes Beispiel hierfür sind aliphatische Polyether*. Wäre das Polyoxymethylen planar,

* H. TADOKORO, Y. TAKAHASHI, Y. CHOTANI, H. KAKIDA, *Makromolekulare Chem.* 109 (1967) 96.

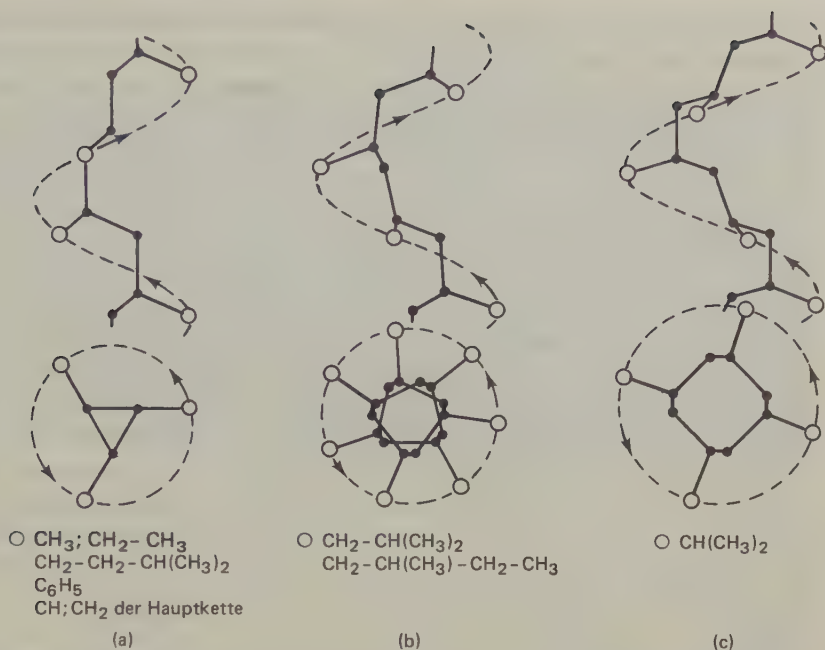


Abb. 23.3 Verschiedene Schraubenkonformationen bei isotaktischen Vinylpolymeren mit verschiedenen Substituenten; (a) (3/1)-Helix, (b) (7/2)-Helix, (c) (4/1)-Helix (nach Natta, loc. cit.).

dann hätten die durch die Sauerstoffbrücken hervorgerufenen Dipolmomente alle dieselbe Richtung. Ein Ausgleich läßt sich erzielen, wenn die Polymerkette eine Helixkonformation annimmt; in der Tat bildet das Polyoxymethylen eine (sehr enge und steife) (9/5)-Helix. Das Polyoxyethylen könnte planar gebaut sein, da die Dipolmomente in diesem Fall alternierend in entgegengesetzte Richtungen zeigen würden. In Wirklichkeit nimmt eine Polyoxyethylenmolekel eine lockere (7/2)-Helix an; dies zeigt, daß bei der Entscheidung, welche Kettenkonformation eingenommen wird, auch noch andere Gesichtspunkte eine Rolle spielen, insbesondere die Möglichkeit, dicht gepackte dreidimensionale Anordnungen zu erreichen. Das Poly(oxytrimethylen) kann drei Konformationen annehmen: eine Helix (ähnlich wie syndiotaktisches Polypropylen), eine nichtebene und eine ebene Konformation (letztere nur in Gegenwart von Wasser, das die Sauerstoffatome benachbarter Ketten verknüpft). Alle höheren Polyether haben planare Konformation.

Der Zusammenhang zwischen Stereoregularität (*Taxie*) und regelmäßiger Kettenkonformation findet sich auch bei Biopolymeren. Alle 20 natürlichen Aminosäuren haben s-Konfiguration; die hiervon abgeleiteten Polypeptide sind daher stereoregulär und können unter bestimmten Voraussetzungen reguläre Konformationen annehmen. Dies hängt sehr wesentlich von der Primärstruktur (Aminosäuresequenz) und vom Zustand der Probe, z. B. von der Art des Lösemittels und der Temperatur, ab. Bestimmte Proteine und Nucleinsäuren nehmen in Lösung eine

Helixkonformation an; bei höheren Temperaturen, oft innerhalb eines schmalen Bereiches, findet dann ein Übergang von der regulären in eine irreguläre Konformation (statistisches Knäuel) statt. Dieser Übergang wird von einer charakteristischen Umwandlungsenthalpie begleitet. Sie hängt vom jeweiligen Biopolymer-Lösemittel-System ab und liegt zwischen 2 kJ mol^{-1} (Polyprolin-II) und 34 kJ mol^{-1} (DNA)*. Die molare Einheit ist hier der Aminosäurerest beziehungsweise das Basenpaar mit dem zugehörigen Anteil der Ribosepolyphosphatkette. Zu den bekanntesten Beispielen für reguläre Konformationen in Biopolymeren zählen die von PAULING und COREY (1966) aufgeklärte Helixstruktur des α -Keratins (Abb. 23.4), die »Plisse«-Struktur des β -Keratins und bestimmter synthetischer Polyamide und endlich die von WATSON und CRICK aufgeklärte Doppelhelix der Desoxyribonucleinsäure (Abb. 23.12). Wegen der Möglichkeit der Ausbildung intra- und intermolekularer Wasserstoffbrücken können Polypeptide äußerst komplizierte Konformationen annehmen; ein Beispiel hierfür ist das Insulin (F. SANGER, DOROTHY CRAWFOOT-HODGKIN).

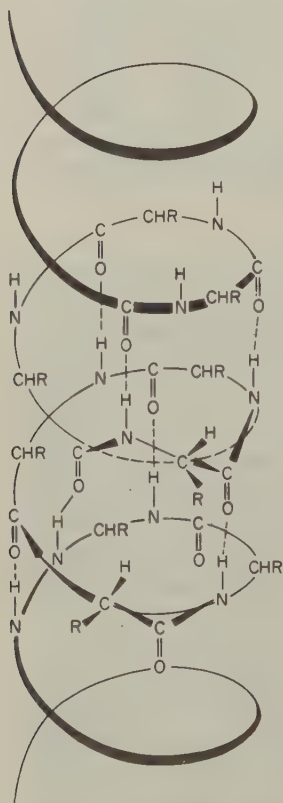


Abb. 23.4 α -Helix des α -Keratins nach Pauling und Corey. Durchmesser: $0,181 \text{ nm}$; Länge einer Windung: $0,544 \text{ nm}$; Zahl der Aminosäureeinheiten je Bindung: 3,6; Translation je Einheit: $0,147 \text{ nm}$; Rotation zwischen zwei Einheiten: $97,2^\circ$. Diese Helix wird bevorzugt, da sie die Bildung durchgehender, intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen aufeinanderfolgenden Windungen der Helix erlaubt. Jede Peptidbindung in der Kette nimmt an einer Wasserstoffbrücke teil. (C. Sadron, *Macromolecular Chemistry*; Butterworth, London 1966.)

* T. ACKERMANN, *Chemie i.u. Zeit*, **11** (1977), S. 97 ... 107.

6. Die Makromolekel in Lösung**

Das Auflösen eines Verbandes von makromolekularen Fadenmolekeln ist ein langsamer Vorgang, der sich in zwei Stufen vollzieht. Zunächst dringt das Lösemittel langsam in das Material ein, wobei ein gequollenes Gel entsteht (bei teilkristallinen Polymeren quellen zunächst überwiegend die amorphen Bereiche). Hernach zerfällt das Gel; die Makromolekeln diffundieren in die flüssige Phase, und es entsteht eine echte Lösung. Lediglich dieser zweite Prozeß läßt sich durch Rühren beschleunigen; die Geschwindigkeit des ersten hängt im wesentlichen vom Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Lösemittel und Polymeren und von der Größe der Lösemittelmolekeln ab. Beide Vorgänge sind temperaturabhängig. Bei Makromolekeln mit extrem hoher Molmasse und selbstverständlich bei vernetzten Polymeren tritt lediglich der erste, also die Quellung zu einem Gel, ein. Bei einigen Polymeren, so beim Polyvinylchlorid, wurde bei höheren Konzentrationen eine Assoziation der Makromolekeln in Lösung beobachtet.

Eine Fadenmolekel bildet in Lösung ein statistisches Knäuel, das unter dem Einfluß der Wärmebewegung alle möglichen Konformationen annimmt. Man kann sich das gesamte Knäuel aus einzelnen Kettensegmenten unterschiedlicher Konformation zusammengesetzt denken. Volumen und Gestalt des Molekelknäuels werden hauptsächlich durch die Solvation bestimmt. In einem thermodynamisch »guten« Lösemittel, das starke Solvation hervorruft, sind die Molekelknäuel verhältnismäßig locker und gestreckt. Bei einem thermodynamisch »schlechten« Lösemittel ist die Solvation geringer; das Molekelknäuel ist dichter gepackt und nimmt ein kleineres Volumen ein.

Eine geknäuelte Makromolekel läßt sich mit der Irrflugstatistik beschreiben. Wenn eine Molekel in einem gasförmigen System bei ihren unregelmäßigen Zickzackbewegungen von A nach B gelangt, hierbei n -mal von ihrer jeweiligen Richtung abgelenkt wird und von Knickpunkt zu Knickpunkt im Mittel den Weg $\overline{\Delta x}$ zurücklegt, dann gilt für das mittlere Abstandsquadrat zwischen A und B: $\overline{x^2} = n(\overline{\Delta x})^2$.

Bei einer Fadenmolekel, z. B. Polyethylen, sind der Abstand zwischen zwei und der Winkel zwischen drei aufeinanderfolgenden C-Atomen festgelegt. Um die Irrflugstatistik anwenden zu können, müssen wir uns ein Polymerknäuel aus Kettensegmenten zusammengesetzt denken, die jeweils so viele Strukturelemente enthalten, daß jedes Segment die Bedingung der freien Orientierung im Raum erfüllt.

Dieses *Segmentmodell* vernachlässigt das Eigenvolumen der Kette, also die Tatsache, daß zwei Struktureinheiten an Überschneidungsstellen nicht denselben Raum einnehmen können. Außerdem wird vernachlässigt, daß die Rotation benachbarter Gruppen behindert und damit nicht jede beliebige Folge von Mikrokonformationen möglich ist.

** Siehe hierzu H. A. STUART (Hrsg.), *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. 2: *Das Makromolekül in Lösung*: Springer, Berlin 1953. Zur physikalischen Chemie der Polymeren s. z. B. C. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*: John Wiley, New York 1961, B. VOLLMERT, *Grundriß der makromolekularen Chemie*, E. Vollmert, Karlsruhe 1980 und H.-G. ELIAS, *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf, Basel 1975 (3. Aufl.).

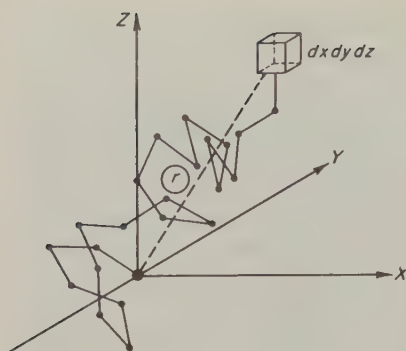


Abb. 23.5 Konformation einer frei rotierenden Polymerkette aus 23 Gliedern; das eine Kettenende wird im Ursprung festgehalten. Dieses Problem entspricht dem des dreidimensionalen Irrflugs.

Die Länge \bar{l} eines solchen Kettensegments hängt von der Natur des Polymeren, insbesondere von der Steifigkeit seiner Kette, ab. (\bar{l} ist in Analogie zu Δx ebenfalls ein Mittelwert; man nimmt aber aus rechnerischen Gründen an, daß die Segmentlängen für ein bestimmtes Polymeres unter festgelegten Bedingungen gleich sind.) Wenn eine Fadenmolekel n Kettensegmente enthält, gilt für das mittlere Abstandsquadrat der Fadenenden:

$$\bar{h}^2 = n\bar{l}^2 \quad [23.1]$$

Zwischen \bar{h}^2 und dem mittleren Trägheitsradiusquadrat \bar{r}^2 des Knäuels besteht die Beziehung $\bar{h}^2 = 6\bar{r}^2$. Die Bedeutung dieser Größen zeigt Abb. 23.5 am Beispiel einer hypothetischen Polymerkette aus 23 Gliedern.

Für die Länge der – gestreckt gedachten – Fadenmolekel gilt:

$$\mathcal{L} = n\bar{l}$$

Mit $n = \mathcal{L}/\bar{l}$ erhalten wir aus [23.1]:

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \sqrt{\bar{l}} \sqrt{\mathcal{L}} \quad [23.2]$$

Da die Segmentlänge \bar{l} für ein bestimmtes Polymer in einem bestimmten Lösemittel konstant ist und da die maximale Länge \mathcal{L} der – gestreckt gedachten – Molekel proportional dem Polymerisationsgrad und damit der Molmasse ist, folgt aus [23.2]:

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \text{const} \sqrt{M} \quad [23.2a]$$

Nach diesem KUHNschen Wurzelgesetz ist der wahrscheinlichste Fadenendenabstand (Wurzel aus dem Quadrat des mittleren Fadenendenabstandes) proportional der Fadenlänge und damit der Wurzel aus der Molmasse.

Wegen des statistischen Charakters des mittleren Fadenendenabstandes stehen h und r bei einer einzelnen Molekel zu einem gegebenen Zeitpunkt in keiner Beziehung zu \mathcal{L} und zur Größe des Knäuels. Bei einer Lösung von Fadenmolekeln, also bei einer sehr großen Zahl von Knäueln,

sind $\sqrt{\bar{h}^2}$ und $\sqrt{\bar{r}^2}$ jedoch ein Maß für den mittleren Knäueldurchmesser. Da dieser bei gegebener mittlerer Molmasse vor allem durch die Wechselwirkung zwischen Polymermolekel und Lösemittel bestimmt wird, muß die Größe $\sqrt{\bar{h}^2}/\sqrt{\bar{M}}$ spezifisch sein für die Natur der jeweils betrachteten Makromolekeln und für die Art des Lösemittels.

Die Größe von $\sqrt{\bar{h}^2}$ läßt sich aus Lichtstreuungsmessungen, \mathcal{L} aus dem Polymerisationsgrad und der Länge eines Strukturelements bestimmen. Mit [23.2] läßt sich dann für ein gegebenes Polymer unter festgelegten Bedingungen ein Wert für \bar{l} berechnen. Große Werte für \bar{l} zeigen erwartungsgemäß Polymere mit steifen Ketten wie Cellulose oder Vinylpolymere mit sperrigen Seitengruppen.

Aus [23.2] geht hervor, daß der mittlere Fadenendenabstand und damit auch der Trägheitsradius mit $\bar{M}^{1/2}$ zunimmt; der Durchmesser einer Kugel wächst jedoch mit $m^{1/3}$ ($m \doteq$ Kugelmasse). Die stets wechselnde Gestalt des statistischen Knäuels ist eher länglich als kugelförmig*, dennoch wird eine mittlere Knäueldicke in der Weise definiert, daß man annimmt, das Knäuel erfülle einen Kugelraum, dessen Durchmesser proportional $\sqrt{\bar{h}^2}$ ist. Für die Masse einer einzelnen Kettenmolekel gilt $m = M/L$ ($L \doteq$ AVOGADROSche Konstante). Dann gilt für die mittlere Dichte des (leeren) Knäuels:

$$\varrho_{\text{Knäuel}} = \frac{\bar{M}}{\frac{1}{6}\pi d^3 L} = \text{const} \frac{\bar{M}}{(\sqrt{\bar{h}^2})^3} = \text{const}' \frac{1}{\sqrt{\bar{M}}} \quad [23.3]$$

Bei statistischen Knäueln ist also – im Gegensatz zu kondensierter Materie – die Dichte eine Funktion der Molmasse. Bei einem Polymer mit vorgegebenen Strukturelementen nimmt die Knäueldicke mit der Wurzel der Molmasse ab.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen mußten wir voraussetzen, daß sich die Segmente der Fadenmolekel beliebig oft kreuzen können und sich weder an den Kreuzungspunkten noch überhaupt in irgendeiner Weise beeinflussen. Diese Forderung wird von einer realen Makromolekel natürlich nicht erfüllt. Einmal nimmt sie, zusammen mit dem in der Solvathülle festgehaltenen Lösemittel, ein bestimmtes Volumen ein (*ausgeschlossenes Volumen, excluded volume*); zum anderen besteht eine Wechselwirkung der verschiedenen Kettensegmente sowohl untereinander als auch zum Lösemittel.

Wenn die Assoziationstendenz der Segmente überwiegt, zieht sich das Knäuel zusammen und drückt einen Teil des Lösemittels heraus; hat der solvatisierte Zustand die niedrigere freie Energie, dann weitet sich das Knäuel aus. Eine zwischenmolekulare Assoziationstendenz kann zur Bildung von Molekelverbänden führen (*Multimerisation*). Diese wird besonders deutlich in konzentrierten Lösungen (und letztlich Schmelzen) und kann als Vorstufe der Kristallisation aufgefaßt werden.

Endlich ist zu berücksichtigen, daß einer Makromolekel durch das Auftreten weit-

* Nach Untersuchungen von H. KUHN läßt sich die wahrscheinlichste Form eines statistischen Knäuels bei Polymeren am ehesten als Ellipsoid beschreiben, das etwa doppelt so lang wie dick ist. Für den maximalen Durchmesser eines statistischen Knäuels gilt nach diesen Untersuchungen die Näherungsbeziehung $d_{\text{max}} \doteq 1,38 \sqrt{\bar{h}^2}$.

gehend starrer Valenzwinkel und durch die Begrenzung der freien Drehbarkeit um die Einfachbindungen (insbesondere bei tiefen Temperaturen) Beschränkungen hinsichtlich ihrer Orientierung im Raum auferlegt sind. Die manchmal beträchtlichen Unterschiede in der inneren Energie bei verschiedenen Mikrokonformationen und die Abhängigkeit der Energie einer bestimmten Konformation (z. B. *gauche* oder *trans*) von der Konformation der vorhergehenden Einheit führen zum bevorzugten Auftreten bestimmter Folgen von Mikrokonformationen der Kette (*Persistenz*).

Die Berücksichtigung all dieser Phänomene bei der realen Makromolekel führt zu einem mathematisch recht komplizierten Modell. Für das Studium dieses Modells muß auf die Spezialliteratur hingewiesen werden (z. B. H. G. ELIAS, loc. cit.; B. VOLLMERT, loc. cit.).

7. Mittelwerte der Molmasse

Die Abbruchreaktionen bei einer radikalischen Polymerisation geschehen zufällig, das Polymere besteht daher aus Polymerhomologen in einer statistischen Verteilung. Analoge Betrachtungen können für andere Polyreaktionen angestellt werden. Zur vollständigen Beschreibung eines Systems aus Polymerhomologen unterschiedlichen Polymerisationsgrades muß der Anteil jeder durch einen bestimmten Polymerisationsgrad definierten Spezies am makromolekularen System ermittelt werden. Dies ist gleichbedeutend mit der Bestimmung einer Verteilungsfunktion $Z_p(P)$ oder $m_p(P)$ (Z_p = Zahl und m_p = Masse der Spezies vom Polymerisationsgrad P). Dies setzt eine scharfe Fraktionierung des Systems voraus, der experimentelle Grenzen gesetzt sind. So muß man sich meist mit der Angabe eines Mittelwertes des Polymerisationsgrades oder der Molmasse begnügen. Je nach der experimentellen Methode erhält man Mittelwerte, die sich nicht nur quantitativ, sondern auch in ihrer Bedeutung unterscheiden können. Für Molmassenbestimmungen am wichtigsten sind die von den gelösten Makromolekeln hervorgerufenen kolligativen Phänomene, gefolgt von der Lösungsviskosität, der Streulichtintensität und der Sedimentationsgeschwindigkeit in einem Schwerfeld.

Unter *kolligativen Eigenschaften* versteht man die nach VAN'T HOFF zusammengehörigen Phänomene des osmotischen Drucks, der Dampfdruckerniedrigung, der Siedepunkterhöhung und der Gefrierpunktniedrigung. Die letzteren drei Größen können zur Bestimmung von Molmassen bis höchstens 30 kg mol^{-1} dienen, während mit Hilfe des wesentlich genauer zu bestimmenden osmotischen Druckes Molmassen bis etwa 10^3 kg mol^{-1} bestimmt werden können. Alle kolligativen Phänomene sind proportional der Gesamtzahl N der in einem bestimmten Volumen gelösten Molekeln.

Ein polymerhomologes System enthalte N_1 Molekeln vom Polymerisationsgrad P_1 , N_2 Dimere vom Polymerisationsgrad P_2 , N_3 Trimere mit P_3 usw.; für das arithmetische Mittel (Zahlenmittel) des Polymerisationsgrades gilt dann:

$$\bar{P}_N = \frac{N_1 P_1 + N_2 P_2 + N_3 P_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i P_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} n_i P_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} n_i}$$

Hierin ist $n_i = N_i/L$ die Anzahl der Mole der Spezies i .

Das Zahlenmittel \bar{M}_n der Molmasse ist definiert als der Quotient aus der Masse des Polymeren und der Summe der Molzahlen in den Fraktionen mit gegebener Molmasse:

$$\bar{M}_n = L \frac{\sum N_i m_i}{\sum N_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad [23.4]$$

Hierin ist $N_i m_i$ die Masse einer Fraktion aus N_i Molekeln mit der Einzelmasse m_i . Durch Messung einer kolligativen Eigenschaft einer Polymerlösung erhält man einen Wert für \bar{M}_n .

Das Zahlenmittel der Molmasse überbewertet die kleinen Massen. Wenn wir jeweils gleiche Zahlen zweier verschiedener Molekelarten betrachten, von denen die eine eine Molmasse von $0,1 \text{ kg mol}^{-1}$, die andere eine solche von 10 kg mol^{-1} besitze, dann betrüge das Zahlenmittel $\bar{M}_n = 5,05 \text{ kg mol}^{-1}$, obwohl sich 99% der Gesamtmasse der Substanz in den schwereren Molekeln befände.

Bei anderen Methoden, insbesondere bei der Lichtstreuung durch Makromolekeln, hängt das Meßergebnis von dem jeweiligen Massenbruchteil des Materials in den verschiedenen Fraktionen ab. Durch diese Methoden erhält man das folgendermaßen definierte Massenmittel:

$$\bar{M}_m = L \frac{\sum N_i m_i m_i}{\sum N_i m_i} = L \frac{\sum N_i m_i^2}{\sum N_i m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad [23.5]$$

Wir betrachten nun eine Substanz, deren Masse zu $1/10$ aus einem Polymer mit $M_1 = 10 \text{ kg mol}^{-1}$ und zu $9/10$ aus einem Polymer mit $M_2 = 100 \text{ kg mol}^{-1}$ besteht. Dann ist

$$\bar{M}_m = \frac{0,1(10) + 0,9(100)}{1} \text{ kg mol}^{-1} = 91 \text{ kg mol}^{-1}$$

Im Vergleich hierzu ist

$$\bar{M}_n = \frac{0,1(10) + 0,09(100)}{0,19} \text{ kg mol}^{-1} = 52,5 \text{ kg mol}^{-1}$$

Abb. 23.6 zeigt drei verschiedene Verteilungen von Molmassen, von denen jede ein Zahlenmittel von $\bar{M}_n = 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$ und ein Massenmittel von $\bar{M}_m = 2 \cdot 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$ besitzt.

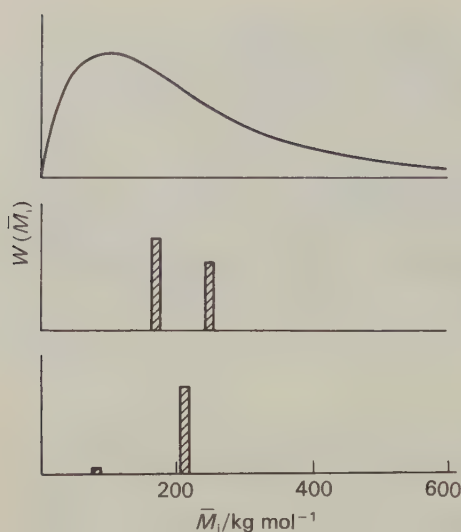


Abb. 23.6 Drei verschiedene Verteilungen von Molmassen, die jeweils zu einem Zahlenmittel von $\bar{M}_n = 100 \text{ kg mol}^{-1}$ und einem Massenmittel von $\bar{M}_m = 200 \text{ kg mol}^{-1}$ führen. [$W(\bar{M}_i) \triangleq$ Massenanteil der Fraktion \bar{M}_i an der Gesamtmasse].

8. Der osmotische Druck von Polymerlösungen

Alle kolligativen Phänomene beruhen auf dem nach [3.14] formulierten II. Hauptsatz:

$$dG = VdP - SdT$$

Für endliche Differenzen der freien Enthalpien, z. B. zwischen einer Lösung und dem reinen Lösemittel, gilt bei isothermem Arbeiten:

$$\Delta G = V\Delta P = V\Pi$$

Hierin ist Π der als *osmotischer Druck* bezeichnete Druckunterschied zwischen Lösung und Lösemittel, der sich mit Hilfe einer Membran messen läßt, die nur für die Lösemittelmolekeln durchlässig ist.

Wenn wir für V das partielle Molvolumen V_1^m des Lösemittels einsetzen, dann erhalten wir mit [7.40] und [8.55]:

$$\Pi V_1^m = -RT \ln a_1 \approx -RT \ln X_1 = -RT \ln(1 - X_2) \approx RT X_2 \quad [23.6]$$

(a_1 = Aktivität des Lösemittels, X_1 = Molenbruch des Lösemittels, X_2 = Molenbruch des gelösten Stoffes.)

Bei stark verdünnten Lösungen wird $V_1^m = V$ und $X_2 = V(c_2/M_2)$. Aus [23.6] wird dann:

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} (\Pi/c_2) = RT/M_2 \quad [23.7]$$

Dieser VAN'T-HOFFschen Gleichung gehorchen Lösungen niedermolekularer Stoffe bis zu Konzentrationen von etwa 1 mol %.

Der osmotische Druck von nichtassoziiierenden Nichtelektrolyten läßt sich durch einen Reihenausdruck wiedergeben, der die Konzentration in zunehmenden, ganzen Potenzen enthält, analog der Virialgleichung für ein reales Gas ($c \hat{=}$ molare Konzentration des Polymeren):

$$\Pi/c = A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots = RT/(\bar{M}_n)_{\text{exp}} \quad [23.8]$$

Hierin ist $(\bar{M}_n)_{\text{exp}}$ der bei der Konzentration c experimentell bestimmte Wert des Zahlenmittels der Molmasse. Die Größe A_1 ergibt sich aus [23.7] zu RT/M_2 . Um den Zahlenwert dieser Größe zu erhalten, mißt man den osmotischen Druck bei verschiedenen Konzentrationen c des Polymeren und trägt anschließend Π/c gegen c ab. Durch Extrapolation auf die Konzentration null erhält man als Ordinatenabschnitt einen Wert für A_1 . Hieraus läßt sich der tatsächliche Wert für $M_2 = \bar{M}_n$ berechnen. Abb. 23.7 zeigt, daß der reduzierte osmotische Druck einer Polymerlösung von der Art des Lösemittels abhängt. An diesem Beispiel und mit Hilfe von [23.8], die diesem Diagramm zugrunde liegt, können wir folgende Fälle unterscheiden:

- (1) $A_2 = A_3 = 0$ (m-Xylol)
- (2) $A_2 \neq 0, A_3 = 0$ (p-Dioxan)
- (3) $A_2 = 0, A_3 \neq 0$ oder $A_2 \neq 0, A_3 \neq 0$ (CHCl_3).

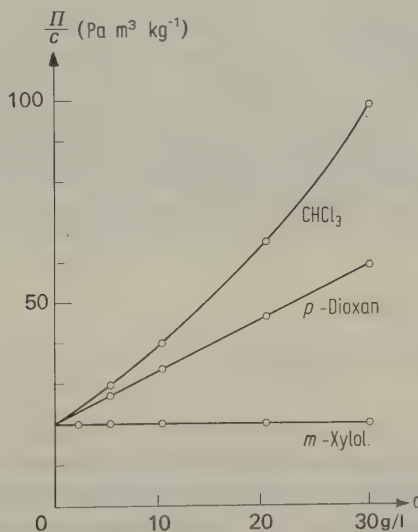


Abb. 23.7 Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten osmotischen Drücke π/c eines Polymethylmethacrylats in Chloroform, p-Dioxan und m-Xylol bei 293 K (nach G.V. Schulz und H. Doll, aus H.-G. Elias, s. 23-6).

Der zweite Virialkoeffizient ist bei makromolekularen Lösungen eine charakteristische Größe für die Wechselwirkung zwischen Lösemittel und gelösten Molekeln. Je größer A_2 , umso stärker ist die durch diese Wechselwirkung hervorgerufene Solvation und damit die Tendenz zur Aufweitung der geknäuelten Makromolekeln.

Als Membranen bei osmotischen Messungen können feinste Glas- und Metallfritten oder organische Stoffe wie Cellulose oder Cellulosederivate dienen. Für organische Polymerlösungen werden meist Membranen aus regenerierter Cellulose verwendet, für wäßrige Lösungen solche aus Cellulosenitrat oder Celluloseacetat. Organische Membranen sind quellbar und müssen vor Gebrauch mit dem Lösemittel ins Gleichgewicht gebracht werden. Wegen ihrer mechanischen Empfindlichkeit werden sie im Osmometer zusammen mit einer metallischen Lochplatte oder einer Platte aus konzentrisch verbundenen Kreisbögen befestigt.

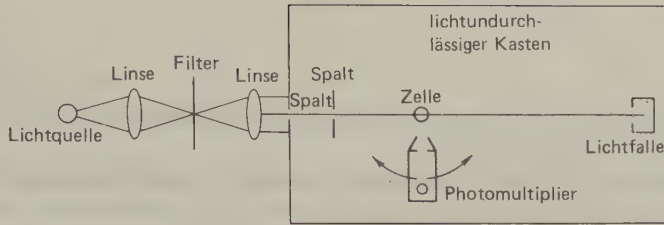
Die Forderung der Semipermeabilität der Membran kann oft nicht streng erfüllt werden. Für natürliche Proteine (in wäßriger Lösung) lassen sich wegen ihrer Molekulareinheitlichkeit und ihrer kugelähnlichen Form leicht semipermeable Membranen finden, sofern deren Porendurchmesser kleiner als der Durchmesser der Proteinmolekeln ist ($< 5 \text{ nm}$). Das statistische Knäuel von Fadenmolekeln ist hingegen locker und ändert stets seine Gestalt, so daß es trotz des sehr viel größeren Knäueldurchmessers leicht durch Membranen mit Porenweiten von etwa 2 nm treten kann. Bei polymerhomologen Mischungen durchsetzen vor allem die Molekeln der niedermolekularen Fraktionen die Membran und verteilen sich im osmotischen Gleichgewicht auf beiden Seiten der Membran in einem DONNAN-Gleichgewicht. Durch die oben beschriebene Extrapolationsmethode erhält man in diesem Fall das Zahlenmittel des Anteils, der die Membran nicht zu durchsetzen vermag. Ob ein makromolekulares System durchdringungsfähige Anteile enthält, läßt sich oft daran erkennen, daß der nach dem Einsetzen der Meßzelle mit der Lösung in das Lösemittel ansteigende Druck nicht einem Grenzwert, sondern einem Maximum zustrebt, hernach etwas abfällt und endlich einem Grenzwert zustrebt, der dem Donnangleichgewicht entspricht. Dieser Verlauf wird durch das Entgegenwirken der Diffusion von Lösemittel und niedermolekularem Solvendum durch die Membran (in entgegengesetzter Richtung) erklärt.

9. Das RAYLEIGHsche Gesetz der Lichtstreuung

Die Lichtstreuung durch eine Kolloidlösung wurde zuerst 1871 durch TYNDALL beschrieben. Er schickte einen weißen Lichtstrahl durch ein Goldsol und beobachtete ein bläuliches Streulicht senkrecht zum einfallenden Strahl. Abb. 23.8 zeigt das Schema einer Anordnung für die Untersuchung der Lichtstreuung. Der Detektor ist so angeordnet, daß die Intensität des Streulichts in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ gemessen werden kann.

Bei hinreichend verdünnten Lösungen oder Solen ist das gesamte Streulicht die

Abb. 23.8 Schema einer Apparatur zur Messung der Lichtstreuung.



Summe des Lichtes, das von den einzelnen Teilchen gestreut wurde. Dieses von einem einzelnen Teilchen gestreute Licht hängt von der durch das Teilchen ausgeschnittenen Fläche und damit vom Quadrat des effektiven Teilchenradius, a^2 , ab.

Eine Theorie der Lichtstreuung wurde zuerst 1871 von RAYLEIGH für isotrope Teilchen ausgearbeitet, deren Dimensionen klein sind im Vergleich zur Wellenlänge λ des Lichts. Die von einem einzelnen Teilchen in einen Winkel θ gestreute Lichtintensität I_θ hängt von der Intensität I_0 des einfallenden Lichtes, dem Abstand r_s vom streuenden Volumen und von der Polarisierbarkeit α des Teilchens ab. Für unpolarisiertes Licht lautet die Beziehung*:

$$R_\theta = \frac{I_\theta r_s^2}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad [23.9]$$

Die Größe R_θ nennt man das RAYLEIGH-Verhältnis.

Besonders hervorzuheben ist, daß die Intensität des gestreuten Lichtes umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge ist. Bei Konstanz aller anderen Größen wird also blaues Licht sehr viel stärker als rotes Licht gestreut. Bei Tage erscheint uns der Himmel blau, da das Sonnenlicht durch Gasmolekeln und Staubteilchen unter verschiedenen Winkeln θ gestreut wird. Bei Sonnenuntergang erscheint uns die Sonne rot, da das blaue Licht auf dem Wege zum Beobachter selektiv aus der direkten Strahlung weggestreut wurde. (Der Weg, den das Licht der untergehenden Sonne durch die Erdatmosphäre zurücklegt, ist größer als der Weg des Sonnenlichts zur Mittagszeit.)

10. Lichtstreuung durch Makromolekeln

Das von einem einfallenden Lichtstrahl durch eine Suspension in alle Richtungen gestreute Licht mißt man durch die *Trübung* (*Turbidität*) τ . Wenn sich die ursprüngliche Intensität I_0 des einfallenden Strahls nach Durchlaufen der Strecke x auf die Intensität I reduziert hat, gilt die folgende Beziehung:

* Eine Ableitung dieser Formel gibt P.J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, Ithaca 1953.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau x} \quad [23.10]$$

Dieser Ausdruck entspricht formal dem LAMBERT-BOUGUERSchen Gesetz [17.3] für die Lichtabsorption.

Wenn N Teilchen einheitlicher Größe in einem Volumen V gleichmäßig verteilt sind, also eine Konzentration je Volumeneinheit von N/V besitzen, dann ist nach [23.9] das RAYLEIGHsche Verhältnis für die Intensität des je Volumeneinheit der Suspension gestreuten Lichtes:

$$R'_\theta = \frac{I_\theta r_s}{I_0} = \frac{8\pi^2 \alpha^2 N}{\lambda^4 V} (1 + \cos^2 \theta) \quad [23.11]$$

Zwischen der Trübung τ dieser Suspension und dem RAYLEIGHschen Verhältnis bei 90° , R'_{90} , besteht folgende Beziehung:

$$\tau = \left(\frac{16\pi}{3} \right) R'_{90} \quad [23.12]$$

Die Lichtstreuung wird nicht unmittelbar als Trübung, sondern durch die Intensität des Streulichts bei 90° und anderen Winkeln relativ zum einfallenden Strahl bestimmt. Die Meßergebnisse werden jedoch oft mit [23.12] in Trübungswerte umgerechnet.

Im Jahre 1947 dehnte DEBYE die RAYLEIGHsche Theorie auf Lösungen von Makromolekeln aus. Die Polarisierbarkeit α ist keine bequeme Meßgröße; sie ist jedoch durch die Theorie von CLAUSIUS und MOSSOTTI (15-17) mit dem Brechungsindex n der Lösung verknüpft. Wenn wir die Differenz der Polarisierbarkeit von Lösung und Lösemittel mit α bezeichnen, gilt folgende Beziehung zwischen α und der Differenz der Dielektrizitätskonstanten ε der Lösung und ε_0 des Lösemittels:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 4\pi \frac{N}{V} \alpha$$

Für das hochfrequente sichtbare Licht ist $\varepsilon \approx n^2$ und damit näherungsweise:

$$n^2 - n_0^2 = 4\pi \frac{N}{V} \alpha$$

und

$$\alpha = \frac{(n + n_0)(n - n_0)}{4\pi} \frac{V}{N}$$

Es seien C die Konzentration in Masse je Volumeneinheit und $(n - n_0)/C$ das Inkrement des Brechungsindex des gelösten Stoffes. Für eine verdünnte Lösung ist $n = n_0$ und damit $n + n_0 \approx 2n_0$. Für eine differentielle Konzentrationsänderung

wird dann:

$$\alpha = \frac{n_0}{2\pi} \left(\frac{dn}{dC} \right) \frac{M}{L}$$

Hierin ist M die Molmasse. Durch Einsetzen in [23.11] erhalten wir:

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dC)^2}{L\lambda^4} CM(1 + \cos^2 \theta) = KCM(1 + \cos^2 \theta) \quad [23.13]$$

$$\text{mit } K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dC)^2}{L\lambda^4}$$

Durch eine Messung von R_θ können wir also die Molmasse M errechnen. Für konzentriertere Lösungen gilt die korrigierte Form von [23.13]:

$$K \frac{C}{R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M} + 2BC \quad [23.14]$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie die für den osmotischen Druck. Lichtstreuwerte von Polymerlösungen liefern das Massenmittel der Molmasse*, \bar{M}_m , wogegen aus Werten des osmotischen Druckes das Zahlenmittel \bar{M}_N berechnet werden kann.

Durch Vergleich des Zahlenmittels mit dem Massenmittel einer Polymerlösung erhält man Informationen über die tatsächliche Verteilung der Molekelmassen.

Wenn die Abmessungen der streuenden Teilchen nicht mehr klein sind im Vergleich zur Wellenlänge λ , muß die Interferenz zwischen Lichtwellen berücksichtigt werden, die an verschiedenen Stellen desselben Teilchens gestreut wurden. Die Theorie für einen solchen Streuvorgang wurde 1908 durch GUSTAV MIE für den Fall sphärischer Teilchen ausgearbeitet**

Kolloidteilchen können unterschiedliche Größe und Gestalt besitzen; dies wurde in der Theorie von ZIMM*** durch den *Teilchenstreu faktor* $P(\theta)$ berücksichtigt; es ist:

$$K \frac{C}{R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{MP(\theta)} + 2BC \quad [23.15]$$

* Wenn [23.4] auf eine Verteilung von Polymermolekeln mit den Konzentrationen C_i und den Molmassen M_i angewandt wird, ist der Grenzwert von R_θ für $C \rightarrow 0$ $R_\theta = K \Sigma C_i M_i$. Der Grenzwert von KC/R_θ ist daher:

$$\frac{\Sigma C_i}{\Sigma C_i M_i} = \frac{1}{\bar{M}_m}$$

** *Ann. Physik* (4) 25 (1908) 377. Siehe auch H. C. VAN DE HULST, *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley, New York 1957.

*** B. H. ZIMM, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 1093.

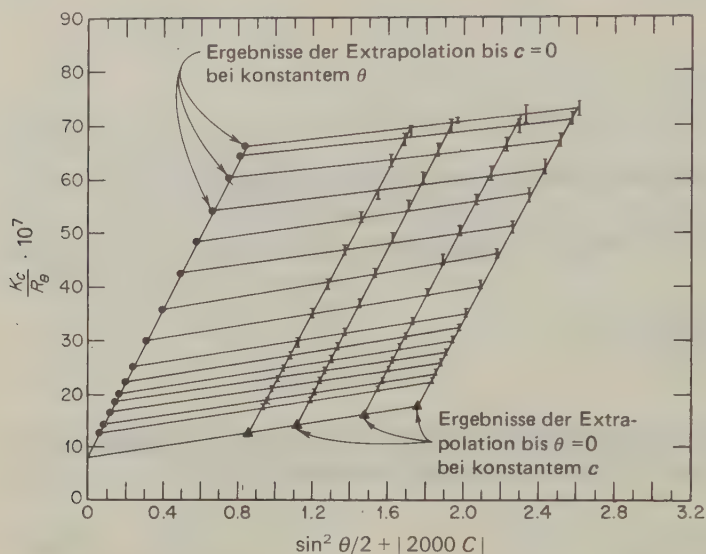


Abb. 23.9
Zimm-Diagramm
der Lichtstreuung
einer acetoneschen
Cellulosenitrat-
lösung bei 298 K.

Genaue Werte für M lassen sich aus Lichtstreuwerten erhalten, indem man die Lösungen über einen gewissen Bereich von Konzentrationen C und Winkeln θ mißt. Man extrapoliert die Werte dann auf eine Konzentration null und den Winkel null. Diese graphische Extrapolation wurde zuerst von ZIMM durchgeführt, man nennt sie daher ein ZIMM-Diagramm. Abb. 23.9 zeigt die von DOTY und seinen Mitarbeitern*** erhaltenen Ergebnisse an einer fraktionierten Probe Cellulosenitrat, gelöst in Aceton. Es wurden die Werte von KC/R_θ gegen $\sin^2(\theta/2) + |kC|$ abgetragen; hierbei ist k eine willkürliche Konstante, um das Diagramm etwas auseinanderzuziehen (in diesem Falle war $k = 2000$). Jede bei konstanter Konzentration erhaltene Reihe von Meßpunkten wird bis $\theta = 0$ extrapoliert; ebenso wird jede Serie von Meßpunkten bei konstantem Winkel bis $C = 0$ extrapoliert. Hierbei erhält man wiederum zwei Serien von Grenzwerten, die bis zum Ordinatenwert null extrapoliert werden. Die Kurven sollten die Abszisse bei einem Wert von $1/\bar{M}_m$ schneiden, der nicht mehr von der Wechselwirkung zwischen den Teilchen (C) oder der Interferenz der an verschiedenen Stellen desselben Teilchens gestreuten Strahlen (θ) beeinflusst ist. Im vorliegenden Fall wurde $\bar{M}_m = 4 \cdot 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$ gefunden. Der aus osmotischen Messungen berechnete Wert für \bar{M}_N betrug $2,34 \cdot 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$. Dieser große Unterschied deutet eine breite Verteilung der Molmassen in dieser Probe an.

In Cellulosetrinitrat hat jede Monomereinheit die Molmasse 297 und eine Länge von 0,515 nm. Eine Kette mit $M = 4 \cdot 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$ enthält dann 1350 Monomereinheiten. In gestrecktem Zustand wäre diese Kette 695 nm lang. Der aus den Lichtstreudaten berechnete Wert für die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat der Kettenenden, $(\bar{r}^2)^{1/2}$, beträgt 150 nm. Im Ver-

*** A. M. HOLTZER, H. BENOIT, P. DOTY, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 624.

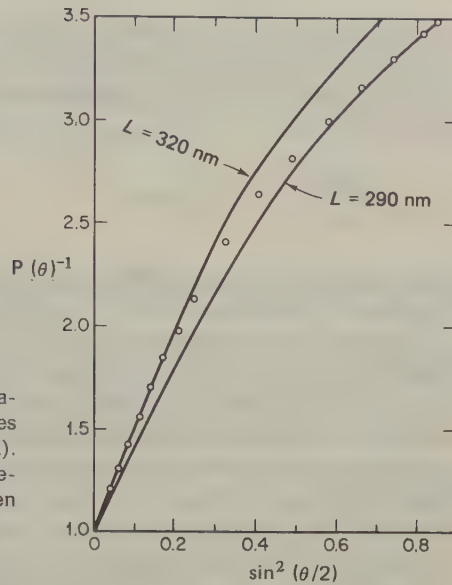


Abb. 23.10 Lichtstreuwerte einer Lösung des Tabakmosaikvirus; Abhängigkeit des Reziprokwertes des Teilchenstreu factors $P(\theta)$ gegen $\sin^2(\theta/2)$. Die theoretischen Streukurven für zwei verschiedenen lange Stäbchenmolekeln werden mit den Meßpunkten verglichen.

gleich zur Länge dieser Molekeln ist dieser Wert ziemlich groß; dies bedeutet, daß die Fadennmolekel des Cellulosenitrats ziemlich steif und gestreckt ist. Die meisten Polymeren bilden in Lösung kompaktere statistische Knäuel.

Abb. 23.10 zeigt für den Tabakmosaikvirus einige aus Lichtstreudaten erhaltene Werte für $P(\theta)$ zusammen mit den theoretischen Kurven für Stäbchen von 290 nm und 320 nm. Hieraus ergibt sich eine Länge des Virus von etwa 300 ± 5 nm. Für \bar{M}_m ergibt sich ein Wert von $3,95 \cdot 10^4 \text{ kg mol}^{-1}$. Aus Länge, Masse und Dichte können wir einen effektiven Durchmesser der Makromolekel von 15 nm berechnen. Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen ein gutes Beispiel für die Nützlichkeit von Lichtstreuungen bei der Charakterisierung einer Makromolekel in Lösung dar (s. a. Abb. 23.14, S. 1172).

11. Sedimentationsmethoden: Die Ultrazentrifuge

Die Bewegungen eines Gas- oder Flüssigkeitsteilchens unter dem Einfluß eines Gravitationsfeldes werden durch das Gleichgewicht zwischen Gravitationskraft und Reibungswiderstand des Mediums bestimmt. Ein Teilchen der Masse m befinde sich in einem Medium der Dichte ϱ und besitze das partielle spezifische Volumen v_1 (dies ist gleich V_1^m/M_1 , wobei V_1^m das partielle Molvolumen und M_1 die Molmasse sind). In einem Gravitationsfeld mit der Beschleunigung g wirkt an dem Teilchen eine Gravitationskraft von $(1 - v_1 \varrho)mg$. Das Gewicht der vom Teilchen verdrängten Menge des Mediums beträgt $v_1 \varrho mg$. Für eine Sedimenta-

tionsgeschwindigkeit von dx/dt ist die Reibungskraft $f(dx/dt)$; hierin ist f der Reibungskoeffizient. Im stationären Zustand fällt das Teilchen mit einer konstanten Geschwindigkeit; Reibungskraft und Gravitationskraft müssen dann gleich groß sein:

$$f\left(\frac{dx}{dt}\right) = (1 - v_1 \varrho) mg \quad [23.16]$$

JEAN PERRIN untersuchte 1908 die Sedimentation sorgfältig fraktionierter Mastix-kügelchen einheitlicher Größe in einer wäßrigen Suspension unter dem Einfluß des natürlichen Schwerfelds (4-5). Da dieses Feld schwach ist, läßt sich die PERRINSche Methode nur auf relativ schwere (große) Teilchen anwenden. Nützt man jedoch die Zentrifugalbeschleunigung aus, so erhält man auch für leichtere (kleinere) Teilchen Sedimentationsgleichgewichte. Die Entwicklung von Ultrazentrifugen mit Gravitationsbeschleunigungen bis etwa $3 \cdot 10^5 g$ geht im wesentlichen auf THE SVEDBERG in Uppsala zurück. Er begann seine Untersuchungen etwa 1923 und widmete sich zunächst vor allem der Charakterisierung von Makromolekeln, besonders Proteinen, durch Sedimentation in der Zentrifuge. Wenn wir das in einer Zentrifuge auftretende Kraftfeld betrachten, ersetzen wir g in [23.16] durch $\omega^2 x$; hierin ist ω die Winkelgeschwindigkeit und x der Abstand des betrachteten Teilchens von der Rotationsachse. Es ist also:

$$f\left(\frac{dx}{dt}\right) = (1 - v_1 \varrho) m \omega^2 x \quad [23.17]$$

Die Größe

$$s := \frac{dx/dt}{\omega^2 x} \quad [23.18]$$

nennt man die *Sedimentationskonstante*. Sie ist gleich der Sedimentationsgeschwindigkeit bei einer Zentrifugalbeschleunigung von 1 m s^{-2} . Für ein bestimmtes Teilchen (Makromolekel, Kolloid usw.) in einem bestimmten Dispersionsmittel bei konstanter Temperatur ist s eine charakteristische Konstante. Sie wird oft in Svedberg-Einheiten (10^{-13} s) ausgedrückt.

Nach STOKES gilt für die Kraft, mit der ein kugelförmiges Teilchen des Halbmessers r mit konstanter Geschwindigkeit v durch ein Medium der Zähigkeit η bewegt wird:

$$F = 6\pi\eta r v$$

Der Quotient aus der Kraft F und der Geschwindigkeit v ist der Reibungskoeffizient f ; es ist also:

$$f = 6\pi\eta r$$

Wenn die Gestalt der Teilchen von der Kugelgestalt abweicht, können wir diese Formel nicht mehr anwenden. f läßt sich aber eliminieren, wenn wir irgendeine andere Eigenschaft messen können, die von f abhängt. Für den Diffusionskoeffizienten D der Teilchen in einer verdünnten Lösung gilt:

$$D = \frac{RT}{Lf} = \frac{kT}{f}$$

[23.19]

Diese Beziehung wurde 1905 durch EINSTEIN abgeleitet*. Sie ergibt sich direkt aus [10.19], wenn wir u_i/Q durch f^{-1} ersetzen. Wenn wir nun annehmen, daß die Konstante f im Diffusionsgesetz und im Gesetz für die Sedimentation dieselbe sei, können wir sie zwischen [23.17] und [23.19] eliminieren und erhalten:

$$M = \frac{RTs}{D(1 - v_1 \varrho)}$$

[23.20]

Nach dieser von Svedberg 1929 abgeleiteten Gleichung wurden viele Molmassen aus Sedimentationsgeschwindigkeiten bestimmt. Für besonders genaue Bestimmungen extrapoliert man die Werte für s , D und v_1 auf unendliche Verdünnung. Tab. 23.4 zeigt Werte, die auf diese Weise für eine Anzahl von Proteinmolekeln erhalten wurden; Abb. 23.10 erläutert die Methodik. Eine zweite Zentrifugenmethode zur Untersuchung von Makromolekeln beruht auf der Einstellung eines *Sedimentationsgleichgewichts*. Im Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit, mit der die dispergierten Molekeln durch die Zentrifugalkräfte

Protein	$v_1/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$s/10^{-13} \text{ s}$	$D/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$M/\text{kg mol}^{-1}$
Myoglobin (Rinderherz)	0,741	2,04	11,3	16,9
Hämoglobin (Pferd)	0,749	4,41	6,3	68
Hämoglobin (Mensch)	0,749	4,48	6,9	63
Hämocyanin (Octopus)	0,740	49,3	1,65	2800
Serumalbumin (Pferd)	0,748	4,46	6,1	70
Serumalbumin (Mensch)	0,736	4,67	5,9	72
Serumglobulin (Mensch)	0,718	7,12	4,0	153
Lysocym (Eigelb)	(0,75)	1,9	11,2	16,4
Edestin	0,744	12,8	3,18	381
Urease (Bohne)	0,73	18,6	3,46	480
Pepsin (Schwein)	(0,750)	3,3	9,0	35,5
Insulin (Rind)	(0,749)	3,58	7,53	46
Botulinustoxin A	0,755	17,3	2,10	810
Tabakmosaikvirus	0,73	185	0,53	31400

Tab. 23.4 Charakteristische Konstanten von Proteinmolekeln bei 293 K (s. Abb. 23.13).

* A. EINSTEIN, *Ann. Physik* 17 (1905) 549; *ibid.* 19 (1906) 371.

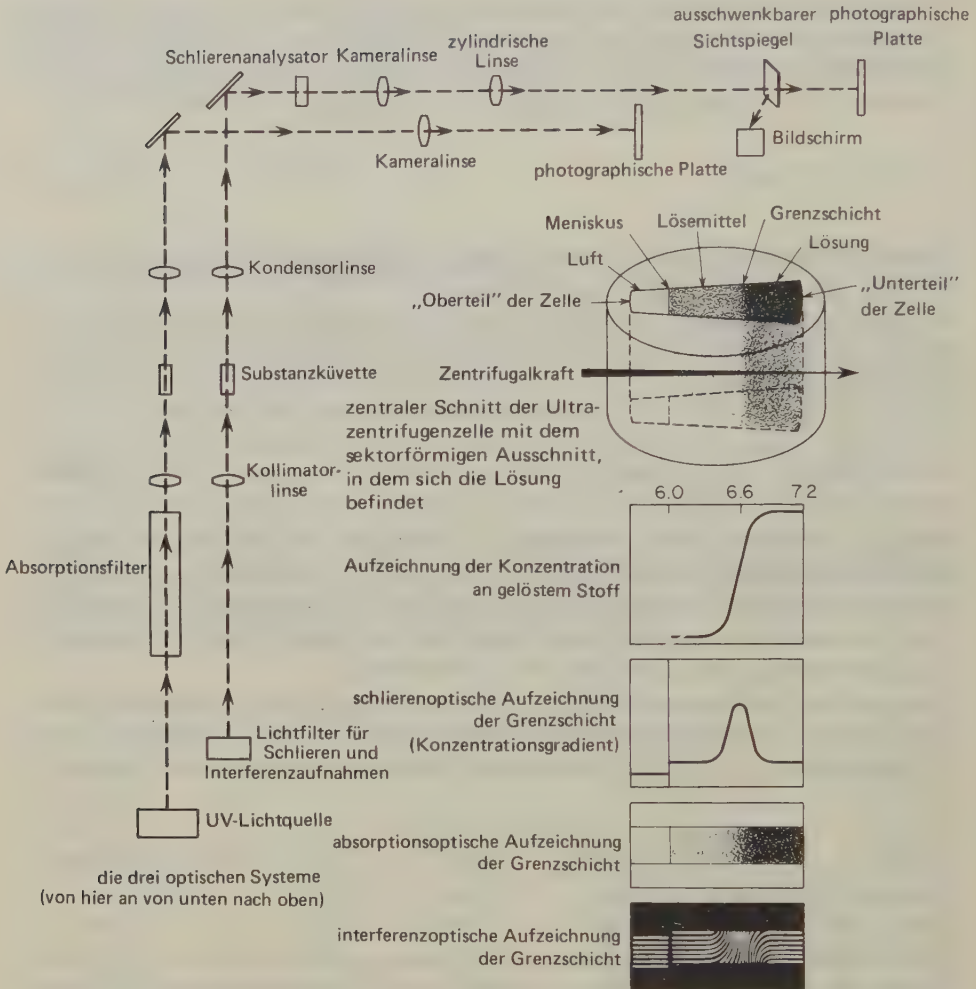


Abb. 23.11 Zusammenstellung der für die Untersuchung von Polymeren in der analytischen Ultrazentrifuge verwendeten Methoden (Beckman Instruments).

nach außen getrieben werden, ebenso groß wie die Geschwindigkeit, mit der sie unter dem Einfluß des Konzentrationsgradienten nach innen diffundieren. Für die Sedimentationsgeschwindigkeit gilt:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{cdx}{dt} = c\omega^2 x M(1 - v_1 \rho) \left(\frac{1}{f} \right)$$

Für die Diffusionsgeschwindigkeit gilt:

$$\frac{dn}{dt} = - \left(\frac{RT}{f} \right) \frac{dc}{dx}$$

Im Gleichgewicht ist der Betrag dieser Geschwindigkeiten gleich:

$$- \frac{dc}{c} = \frac{\omega^2 M(1 - v_1 \varrho)}{RT} x dx$$

Durch Integration zwischen x_1 und x_2 erhalten wir:

$$M = \frac{2 RT \ln(c_2/c_1)}{(1 - v_1 \varrho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} \quad [23.21]$$

Die nach dieser Methode erhaltene Molmasse ist offenbar das Massenmittel \bar{M}_m .

Die Methode des *Sedimentationsgleichgewichts* hat den Vorzug, daß für die Bestimmung einer Molmasse keine unabhängige Messung des Diffusionskoeffizienten D benötigt wird. Nachteilig ist der große Zeitbedarf für die Einstellung des Gleichgewichts; die Methode wurde daher kaum für Stoffe mit Molmassen über 5 kg mol^{-1} verwendet.

Bedingung für das Sedimentationsgleichgewicht ist, daß durch kein Flächenelement irgendeiner coaxialen Zylinderfläche ein Materiefluß geht, der nicht durch einen Materiefluß gleicher Größe in umgekehrter Richtung ausgeglichen würde. Da am oberen Meniskus der Flüssigkeit und am Boden der Zelle kein Materiefluß auftreten kann, gilt die Gleichgewichtsbedingung für diese Flächen zu jeder Zeit. Kurz nachdem die Zentrifuge auf ihre Arbeitsgeschwindigkeit gebracht wurde, liefert eine Bestimmung der Konzentrationen an diesen besonderen Ebenen die Gleichgewichtswerte für die Sedimentation. Durch diese Modifikation wird die Anwendungsbreite der Gleichgewichtsmethode beträchtlich erhöht. Abb. 23.11 zeigt einige der verschiedenen optischen Hilfsmittel, durch die sich die Konzentrationen der Suspension während der Sedimentation bestimmen lassen.

Wenn die Lösung einer niedermolekularen Substanz zentrifugiert wird, erhält man im Gleichgewicht einen Dichtegradienten von der Gefäßwand zur Rotationsachse. Wenn diese Lösung außerdem eine Substanz von großer Molmasse enthält, sollten die Makromolekeln in dieser Lösung mit einem Dichtegradienten an jene Stelle getrieben werden, an der die Dichte der schwebenden Makromolekeln gleich der Dichte der Lösung ist. Wenn die makromolekulare Substanz Fraktionen unterschiedlicher Molmasse enthält, sollte jede Fraktion eine Schicht in einer besonderen Zylinderebene des Gefäßes bilden. Diese *Methode des Dichtegradienten* hat sich bei der Untersuchung der Reproduktion der Nucleinsäuren in vivo und in vitro bewährt.

Eines der großen Probleme in der Biochemie ist der Mechanismus der genetischen Kontrolle der Vererbung. Das genetische Material ist die Desoxyribonucleinsäure (DNA). Die beiden Fadenmolekeln dieses gewendelten Leiterpolymeren bestehen aus einem Polyester der Phosphorsäure mit Ribose; die »Leiterspinnen« beste-

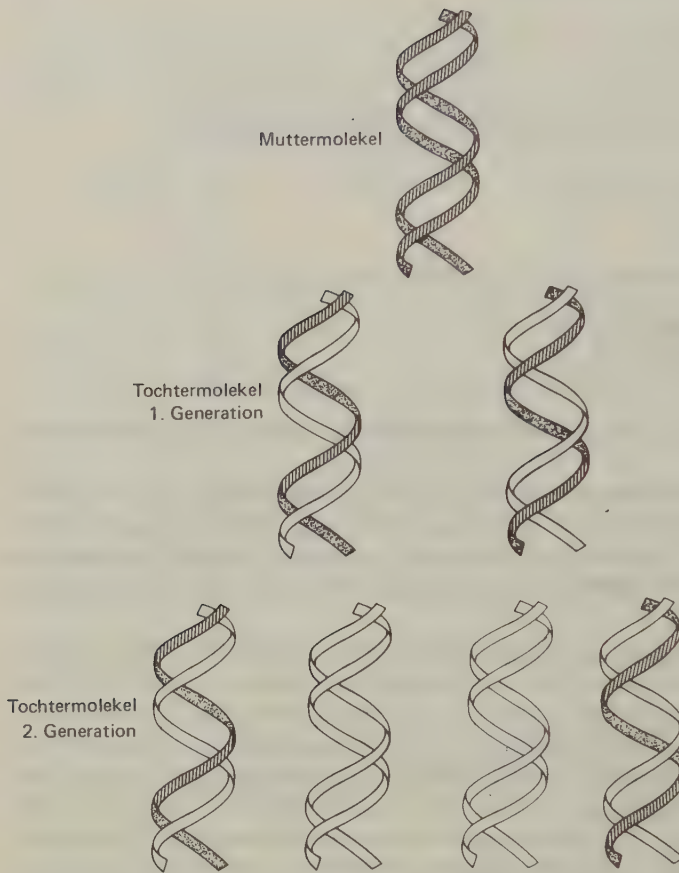


Abb. 23.12 Erläuterung des von Watson und Crick vorgeschlagenen Mechanismus der Duplikation der Desoxyribonucleinsäure (DNA). Jede Tochtermolekel enthält eine der Elternketten (schwarz), gepaart mit einer neuen Kette (weiß). Bei fortgesetzter Reproduktion bleiben die zwei ursprünglichen Elternketten intakt, so daß man stets zwei Molekeln findet, jede mit einer Elternkette. (M.S. Meselson und F.W. Stahl, California Institute of Technology.)

hen aus stickstoffhaltigen organischen Basen. Abb. 23.12 zeigt das von WATSON und CRICK vorgeschlagene Modell für die Reproduktion der DNA-Molekel. Zur Lösung dieses Problems wurde die Methode des Dichtegradienten folgendermaßen angewandt. Zunächst wurde eine Bakterienkultur in einem Medium entwickelt, das schweren Stickstoff ^{15}N enthielt. Anschließend wurden die markierten Bakterien schnell in ein Medium gebracht, das nur ^{14}N enthielt. Wenn sich die DNA-Molekeln nach dem Modell von WATSON und CRICK reproduzieren, wird am Ende der ersten Generation das mit ^{15}N markierte Material erschöpft sein; gleichzeitig haben sich Molekeln gebildet, die eine Mischung aus ^{14}N und ^{15}N enthalten. In der zweiten Generation sollten $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ -Molekeln auf-

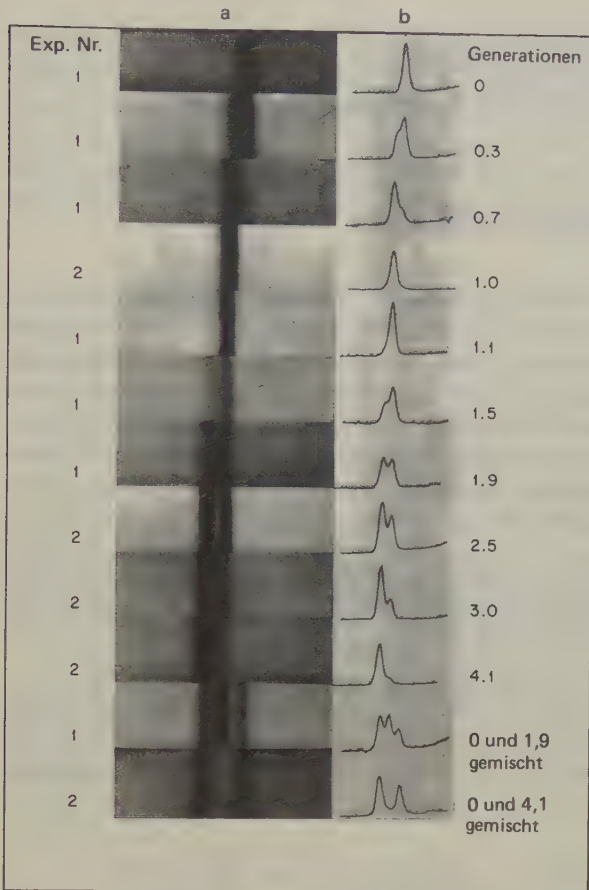


Abb. 23.13 Anwendung der Methode des Dichtegradienten in der Ultrazentrifuge. (a) UV-Absorptionsspektren der DNA-Schichten, die bei der Ultrazentrifugierung von lysierten Bakterienproben entstehen, die zu unterschiedlichen Zeiten nach der Zugabe eines Überschusses von ^{14}N -Substraten zu einer wachsenden, mit ^{15}N markierten Kultur entnommen wurden. Jede Aufnahme wurde nach 20stündiger Zentrifugierung bei $v = 746 \text{ s}^{-1}$ unter den im Text beschriebenen Bedingungen gemacht. Die Dichte der CsCl -Lösung nimmt nach rechts zu. Bereiche gleicher Dichte haben auf jeder Aufnahme dieselbe horizontale Lage. Die Zeit für die Probenahme bemisst sich vom Zeitpunkt der Zugabe von ^{14}N an in Einheiten der Generationszeit. Die Generationszeiten wurden aus Messungen des Bakterienwachstums abgeschätzt. (b) Mikrodensitometerkurven der DNA-Schichten, deren UV-Spektren hier gezeigt sind. Die Auslenkung des Mikrodensitometerschreibers über der Grundlinie ist direkt proportional der Konzentration an DNA. Das Ausmaß der Markierung einer DNA-Spezies entspricht der relativen Lage ihrer Schicht zwischen den Schichten vollständig markierter und nicht markierter DNA, wie sie in dem untersten Rahmen gezeigt ist, der als Bezugslinie für die Dichte dient. Eine Gegenprobe für den Schluß, daß die DNA in der Schicht mittlerer Dichte gerade halb markiert ist, liefert der vorletzte Streifen, der die Mischung aus 0 und 1,9 zeigt. Wenn man die relativen Mengen der DNA in den drei Peaks berücksichtigt, liegt der Peak mittlerer Dichte in einem Abstand von $50 \pm 2\%$ zwischen den ^{14}N - und ^{15}N -Peaks. (M. S. Meselson und F.W. Stahl.)

treten. Abb. 23.13 zeigt die Ergebnisse eines dieser Experimente. Die im Dichtegradienten in der Zentrifuge beobachteten Schichten entsprechen den Voraussetzungen des WATSON-CRICK-Modells für die Reproduktion.

12. Viskosität von Polymerlösungen

Die ersten systematischen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Lösungsviskosität stammen von BERL, BILTZ, OSTWALD und hernach vor allem von STAUDINGER, KUHN, MARK, FIKENTSCHER und HOUWINK. Schon frühzeitig wurde erkannt, daß sich Eukolloide und Assoziationskolloide in ihrem Viskositätsverhalten unterscheiden. Die Untersuchungen STAUDINGERS über die Viskosität von Polymerlösungen deuteten auf einen einfachen Zusammenhang zwischen der Grenzviskositätszahl dieser Lösungen und der mittleren Molmasse des gelösten Polymeren hin.

Die Nomenklatur in der Viskosimetrie ist etwas verwirrend, da für ein und denselben Begriff manchmal verschiedene Bezeichnungen existieren. In Tab. 23.5 seien daher für die wichtigsten Begriffe die deutschen und englischen Bezeichnungen angegeben.

Das EINSTEINSche Viskositätsgesetz für Lösungen kugelförmiger Teilchen lautet:

$$\eta_r - 1 := \eta_{sp} = 2,5 \frac{N v}{V} = 2,5 \varphi \qquad [23.22]$$

Deutsche Bezeichnung	Übliche englische Bezeichnung	Empfohlene englische Bezeichnung	Symbol und Definition*
Relative Viskosität	relative viscosity	viscosity ratio	$\eta_r := (\eta/\eta_0) \triangleq (t/t_0)$
Spezifische Viskosität	specific viscosity	specific viscosity	$\eta_{sp} := \eta_r - 1 \equiv \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx (t - t_0)/t_0$
Viskositätszahl	reduced specific viscosity	viscosity number	$\eta_{red} := \eta_{sp}/c$
Grenzviskositätszahl**	intrinsic viscosity***	limiting viscosity number	$[\eta] := \lim (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$

* $\eta_0 \triangleq$ Viskosität des reinen Lösemittels, $\eta \triangleq$ Viskosität der Lösung; $t_0 \triangleq$ Zeit, die ein bestimmtes Lösemittelvolumen zum Durchströmen einer Kapillare braucht, $t \triangleq$ Durchströmzeit der Lösung.
** Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhaltener Grenzwert der Viskositätszahl. $[\eta]$ ist der reziproken Knäuel-dichte ($SI: m^3 kg^{-1}$) proportional. Da η_{sp}/c und $[\eta]$ dimensionsbehaftet sind, sollte man auch nicht von Viskositätszahl« sprechen.
*** Diese Bezeichnung ist falsch, hält sich aber hartnäckig. $[\eta]$ ist nicht die »wahre Viskosität«, sondern eine relative Viskositätserhöhung.

Tab. 23.5 Nomenklatur der Lösungsviskosität.

Hierin sind N die Zahl und v das Eigenvolumen der gelösten Teilchen; V ist das Volumen der Lösung. Der Quotient $\varphi = Nv/V$ ist der Volumenbruchteil des gelösten Stoffes. Diese Gleichung fordert, daß der Verteilungsgrad bei kugelförmigen Teilchen vom Gesamtvolumen keinen Einfluß auf die Viskosität habe.

Da $N = aL/M$ ist ($a \triangleq$ Menge der gelösten Substanz, $M \triangleq$ Molmasse), kann man die Einsteinsche Gleichung auch folgendermaßen schreiben:

$$\eta_{sp} = 2,5 \frac{aL}{VM} v$$

Da $(a/V) = c$ ist, gilt:

$$\eta_{sp} = 2,5 \frac{cL}{M} v \quad [23.23]$$

Diese Gleichung gilt nur für kugelförmige Teilchen, z. B. für *Sphärokolloide*. Einige Proteine (Abb. 23.14) nehmen in Lösung diese Form an; in der Regel sind gelöste Makromolekeln jedoch rotationselliptoidische statistische Knäuel.

Es gilt nun zu untersuchen, ob die direkte Proportionalität zwischen spezifischer Viskosität und Volumenbruchteil gemäß [23.22] oder die umgekehrte Proportionalität zwischen η_{sp} und der Molmasse gelöster Makromolekeln auch für solvatisierte statistische Knäuel gilt. Wenn wir mit m die Masse der gelösten Makromolekeln (ohne anhängendes Lösemittel) und mit ϱ die mittlere Dichte der leeren (lösemittelfreien) Knäuel bezeichnen, die diese Makromolekeln in der Lösung bilden, dann gilt für das Gesamtvolumen der Knäuel:

$$v = m/\bar{\varrho}$$

Um [23.22] auf Lösungen von Makromolekeln anwenden zu können, führen wir das Konzept der *äquivalenten Kugeln* ein.* Wir ersetzen dabei die statistischen Knäuel in der Lösung durch dieselbe Anzahl von Kugeln, die die gleiche Viskositätssteigerung hervorrufen wie die Knäuel. Wenn wir mit $\bar{\varrho}_\eta^*$ die mittlere Dichte der äquivalenten Kugeln bezeichnen, gilt für deren Volumen:

$$v_\eta^* = m/\bar{\varrho}_\eta^*.$$

Es sei $c := m/v_1$ ($v_1 \triangleq$ Volumen des Lösemittels). Dann ist

$$\varphi = c/\bar{\varrho}_\eta^*$$

Mit [23.22] erhalten wir dann

* Wir folgen hier der Ableitung in B. VOLLMERT, *l.c.* S. 1128, Bd. III, S. 56 ff.

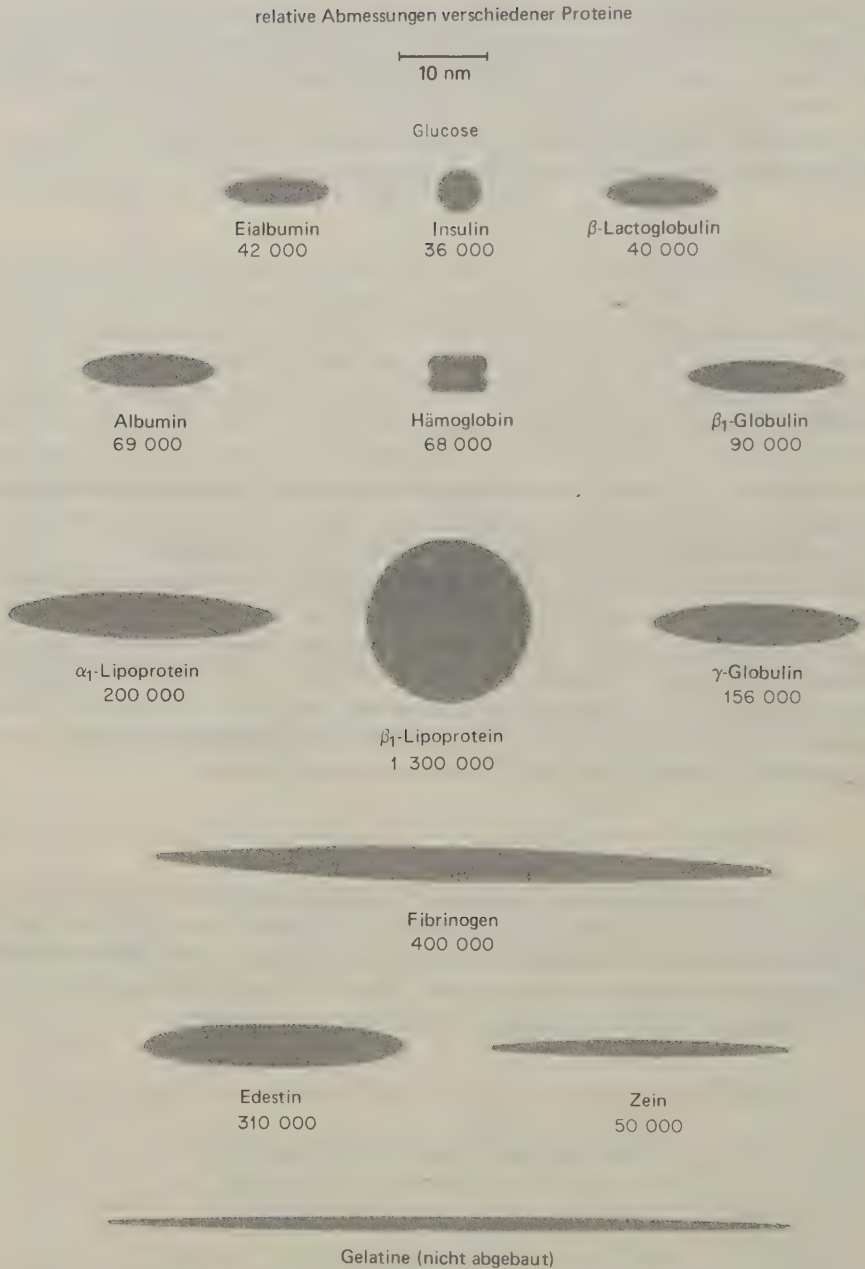


Abb. 23.14 Geschätzte Abmessungen der verschiedenen Proteinmolekeln, dargestellt in der Projektion. Die meisten Proteinmolekeln stellen Rotationsellipsoide dar. Das β -Lipoprotein ist kugelförmig. (J. L. Oncley, Harvard University.) Unter jeder Bezeichnung steht die Molmasse \bar{M}_n (g mol^{-1}). Zum Vergleich ist die Abmessung der Glucosemolekel vorangestellt.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{2,5}{\bar{\varrho}_\eta^*}$$

Die Zahlenwerte der reduzierten Viskosität sind wegen der gegenseitigen Behinderung der Knäuel konzentrationsabhängig. Wir extrapolieren daher auf die Konzentration null und erhalten

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \rightarrow 0} := [\eta] = \frac{2,5}{\bar{\varrho}_\eta^*} \quad [23.24]$$

Die Viskositätserhöhung, die ein Lösemittel durch die gelösten Makromolekeln erfährt, ist also der mittleren Teilchendichte umgekehrt proportional. Sie sollte unabhängig vom Dispersionsgrad sein; eine Lösung, die 10^4 Molekeln vom Polymerisationsgrad 10^2 enthält, sollte also denselben Wert für $[\eta]$ zeigen wie eine solche, die 10^2 Molekeln vom Polymerisationsgrad 10^4 enthält. Nun ist $\bar{\varrho}_\eta^*$ bei statistischen Knäueln keine Stoffkonstante. Die Dichte von Knäueln nimmt vielmehr mit steigender Molmasse der Fadenmolekel ab. Für ideale Knäuel gilt das KUHNsche Quadratwurzelgesetz

$$\bar{\varrho}_\eta^* = K_\theta \bar{M}^{-0,5}$$

Der ideale Zustand (θ -Zustand) wird für ein gegebenes Polymeres mit bestimmten Lösemitteln (θ -Lösemittel) bei einer definierten Temperatur (θ -Temperatur) erreicht. Beispiele sind Benzol für Polyisobutylen bei 297 K oder Cyclohexan für Polystyrol bei 307 K. Nach dem Einsteinschen Viskositätsgesetz muß für θ -Lösungen gelten:

$$\frac{2,5}{K_\theta \bar{M}^{-0,5}} = K_\theta \bar{M}^{0,5} \quad [23.25]$$

Dies ist das EINSTEIN-KUHNsche Viskositätsgesetz für Lösungen idealer statistischer Knäuel. Dieses theoretisch abgeleitete Gesetz läßt sich experimentell bestätigen, wie Abb. 23.15 am Beispiel von drei verschiedenen Systemen zeigt.

Den Einfluß der unterschiedlichen Konformation der Fadenmolekeln unter verschiedenen Bedingungen (Lösemittel, Temperatur) auf das Knäuelvolumen φ und damit auf die Form der Viskositäts-Molmassen-Beziehung berücksichtigten MARK und HOUWINK durch einen allgemeinen Exponenten a der Molmasse:

$$[\eta] = K_m \cdot \bar{M}^a \quad [23.26]$$

Für viele Systeme liegt der Wert von a zwischen 0,6 und 0,8. Langkettenverzweigung hat – im Gegensatz zu Kurzkettenverzweigung – einen starken Einfluß auf die Viskosität und damit auf die Größe von K_m und a . Bei gleicher Molmasse haben langkettenverzweigte Polymere geringere Viskositätszahlen und einen kleineren Wert des Exponenten a .

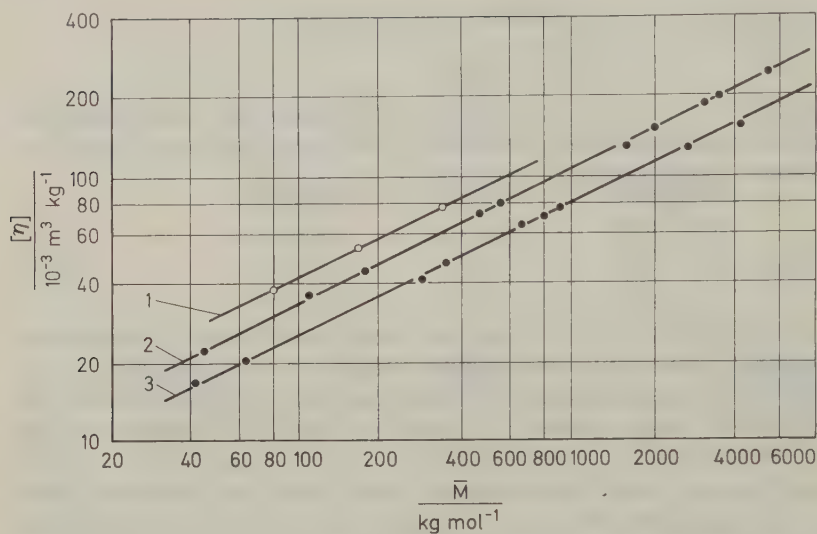


Abb. 23.15 Zusammenhang zwischen Grenzviskositätszahl und Molmasse für Lösungen des Polyisobutylen in Diisobuten (DIB) bei 293,15 K und in Cyclohexan bei 303,15 K.

Die durch Viskositätsmessungen ermittelte Molmasse $\bar{M}_{[\eta]}$ ist nicht genau definiert. Der Zahlenwert von $\bar{M}_{[\eta]}$ liegt gewöhnlich zwischen dem Zahlenmittel und dem Massenmittel der Molmasse, in der Regel jedoch näher beim Massenmittel. Wenn $a = 1$ ist, wird $\bar{M}_{[\eta]} = \bar{M}_m$.

In Abb. 23.16 sind die Grenzviskositätszahlen der Lösungen von 17 verschiedenen Proteinen gezeigt, deren Molekeln statistische Knäuel bilden. Das Lösemittel war eine wäßrige, 6-molare Guanidinchloridlösung mit 0,5 m β -Mercaptoethanol.

Ein besonderes Verhalten zeigen Polyelektrolyte wie die Salze der Polyacrylsäure oder quartäre Polyvinylpyridiniumsalze. Bei Konzentrationen im Bereich von 1% unterscheidet sich der Wert für die spezifische Viskosität nur wenig von dem einer Lösung des neutralen Polymeren (z. B. Polyacrylsäure). Offenbar werden die Gegenionen unter diesen Verhältnissen in der Nähe der Polymerionen fixiert. Beim Verdünnen treten die Polymerketten auseinander, und ein Teil der kleinen Gegenionen kann den Bereich der Polymerketten verlassen. Dies führt gleichzeitig zu einer Streckung der Polymerketten. Beide Effekte machen sich bemerkbar in einer Zunahme des reduzierten osmotischen Druckes Π/c und in einer Zunahme der spezifischen Viskosität.

13. Gummielastizität

Ein *Elastomer* ist charakterisiert durch seine Fähigkeit, seine Gestalt unter dem Einfluß einer deformierenden Kraft beträchtlich zu verändern und nach dem Aufhören der Krafteinwirkung die ursprüngliche Gestalt wieder anzunehmen. In seiner Deformierbarkeit gleicht ein Elastomer einer Flüssigkeit, in seiner Ela-

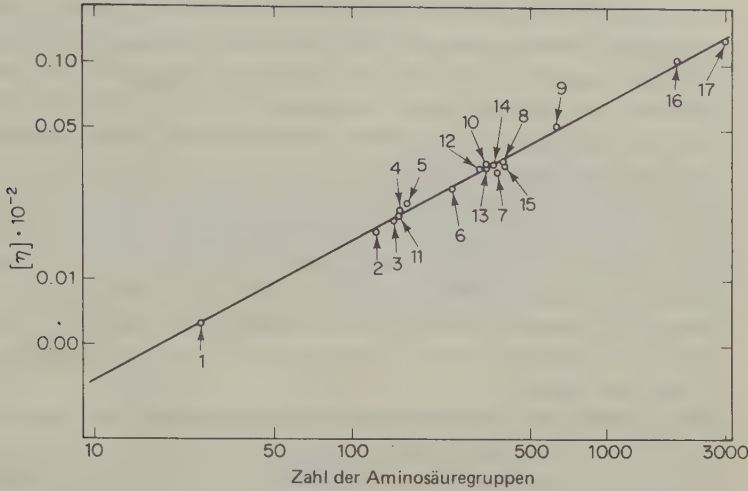


Abb. 23.16 Grenzviskositätszahlen der Lösungen von 17 Proteinen, die statistische Knäuel bilden: (1) Insulin, (2) Ribonuclease, (3) Hämoglobin, (4) Myoglobin, (5) β -Lactoglobulin, (6) Chymotrypsinogen, (7) Pepsinogen, (8) Aldolase, (9) Serumalbumin des Schafs, (10) Glycerinaldehyd-3-phosphatdehydrogenase, (11) Methämoglobin, (12) Lactatdehydrogenase, (13) Enolase, (14) Alkoholdehydrogenase, (15) Ovalbumin, (16) schwere Untereinheit des Myosins, (17) 51A-Protein. (A. H. Reisner, J. Rowe.)

stizität einem Festkörper. Gummielastizität wird meist durch Vernetzung eines weichen Polymers [cis-1,4-Polyisopren, Poly(cis-butenylen), Poly(cis-pentenlylen), Poly(2-chlorbutenylen), Poly(dimethylsiloxan) u.a.] erreicht. Bei extrem hohen Molmassen sind die Fadenmolekeln so ineinander verwickelt, daß auch ohne eine Vernetzung Gummielastizität besteht.

Abb. 23.17 zeigt schematisch die Änderung der Konformationen, die beim Dehnen eines Elastomers auftreten. Im mechanischen Gleichgewichtszustand sind die Polymerketten mehr oder weniger statistisch verknäult. Beim Dehnen ent-

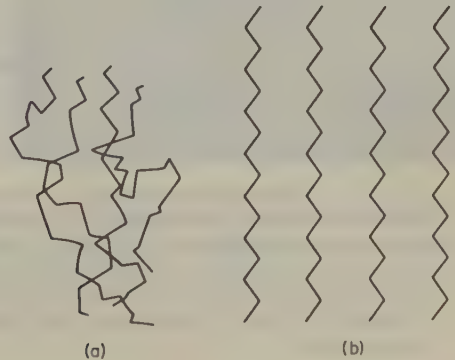


Abb. 23.17 Idealisierte Modelle der Molekelketten in Gummi: (a) kontrahiert; (b) gereckt.

wirren und recken sich die Knäuel beträchtlich; gleichzeitig orientieren sie sich teilweise in Reckrichtung. Im Gegensatz zu diesem Zustand höherer Ordnung stellt die ungereckte, ungeordnete Konformation des Elastomeren einen Zustand höherer Entropie dar. Beim Nachlassen der äußeren Kraft kehrt der gedehnte Gummi daher spontan in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

Die durch starkes Dehnen erzielte Ordnung in einem Elastomer bedeutet noch keine Kristallinität, begünstigt aber die Kristallisation. Die mesomorphen Strukturen und die Kristallite lassen sich durch Röntgenbeugung, Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie nachweisen. Abb. 23.18 zeigt ungeordnete und geordnete Bereiche in einem Gummi aus Naturkautschuk, der sich im mechanischen Gleichgewicht befand. In derselben Abbildung ist die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Gummibandes gezeigt, das gereckt und anschließend kristallisiert wurde.

ROBERT BOYLE und seine Zeitgenossen sprachen von der »Elastizität eines Gases«. In der Tat werden die Elastizität eines Gases und die eines Elastomers thermodynamisch in gleicher Weise interpretiert. Eine bestimmte Gasmenge hat in expandiertem Zustand eine höhere Entropie als im komprimierten Zustand. Mit abnehmendem Druck nimmt die Unordnung zu, da jede Gasmolekel einen größeren Bewegungsraum zur Verfügung hat. Ein gerecktes Gummiband ist wie ein komprimiertes Gas; beim Aufhören der äußeren Kraft nimmt es spontan eine Form an, in der die Makromolekeln die geringstmögliche Ordnung besitzen.

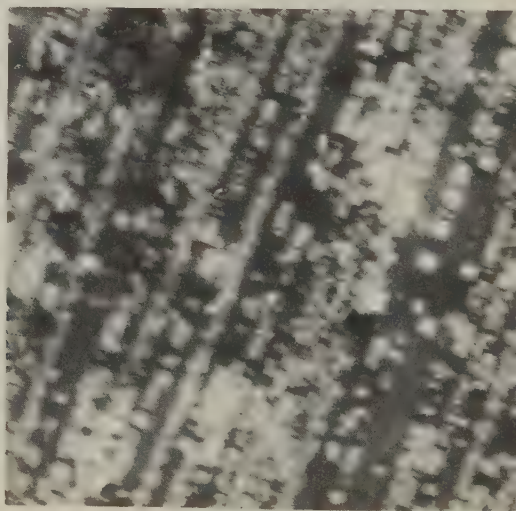
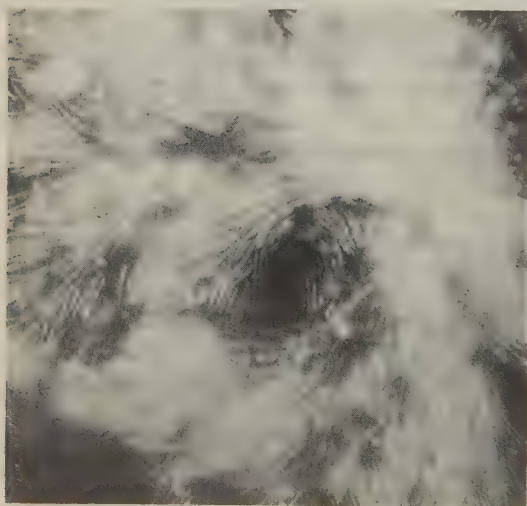


Abb. 23.18 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Gummi. Links: kristalline Sphärolite in einem dünnen Film vernetzten Naturkautschuks nach Behandlung mit OsO_4 (20 000fach). Die dunklen Bereiche sind amorph, die hellen kristallin. Rechts: kristalline Bereiche in einem dünnen Film von Naturkautschuk, der vor der Kristallisation um 200% gereckt wurde. Die langen Reihen zeigen die Reckrichtung; senkrecht hierzu stehen die kurzen Kristallite aus Fadenbündeln (nach Behandlung mit OsO_4 , 10 000fach). (E.H. Andrews, Department of Materials, Queen Mary College, London.)

Nach [3.43] gilt für den Druck:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad [23.27]$$

Bei einem Gas ist die Abhängigkeit der inneren Energie vom Volumen, $(\partial U / \partial V)_T$, klein; für den Druck können wir daher näherungsweise schreiben: $P = T(\partial S / \partial V)_T$. Es ist also $P \sim T$; der Proportionalitätsfaktor ist die Volumenabhängigkeit der Entropie. Die Analogie zu [23.27] für einen Gummistreifen der Länge l , der unter einer Spannung K steht, ist:

$$-K = T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T$$

Das Experiment zeigt, daß $K \sim T$ ist; wie bei einem Gas ist also der Energieterm von untergeordneter Bedeutung.

Wir können nun die statistische Theorie der Polymeren anwenden, um die Wahrscheinlichkeiten W für die Konformationen im gedehnten und ungedehnten Zustand zu berechnen. Wir erhalten dann aus der Boltzmannschen Beziehung $S = k \ln W$ die Änderung der Entropie*.

14. Der Glaszustand

Kristalle besitzen eine durchgehende Ordnung; die Bausteine der Kristalle schwingen um ihre Gleichgewichtslagen (Gitterpunkte). Kristalle lassen sich nicht plastisch verformen. Platzwechsellvorgänge sind sehr selten. *Flüssigkeiten* besitzen nur eine Nahordnung. Sie haben eine »Löcherstruktur«; Platzwechsellvorgänge sind häufig. Sie sind leicht verformbar. Eine unterkühlte Flüssigkeit hat alle Eigenschaften einer Flüssigkeit, ist aber nicht im Gleichgewichtszustand.

Ein Glas hat alle Eigenschaften einer Flüssigkeit außer einer: der Verformbarkeit. Nicht kristallisierbare Stoffe gehen beim Abkühlen ihrer Schmelzen in den Glaszustand über; die Übergangstemperatur nennen wir die Glastemperatur T_g . Der Ordnungszustand im Glas entspricht dem einer Flüssigkeit bei T_g . Unterhalb T_g kommen Platzwechsellvorgänge selten vor; die Molekeln im Glas schwingen lediglich um ihre Gleichgewichtslagen. Auch die Scherung ist stark behindert; Gläser sind extrem viskos. Wir nennen den Glaszustand den einer *eingefrorenen Flüssigkeit*.

Viele Polymere (z. B. ataktisches Polystyrol und Polymethylmethacrylat), aber auch gewisse anorganische Schmelzen und organische Flüssigkeiten erstarren beim Abkühlen aus der Schmelze zu einem Glas. Dieser Vorgang ist keine ther-

* W. KUHN, F. GRÜN, *J. Polymer Sci.* 1 (1946) 183.

modynamische Umwandlung 2. Ordnung und kann auch nicht mit dem Formalismus einer solchen Umwandlung beschrieben werden; das glasige Erstarren ist ein rein kinetischer Prozeß.*

Kühlt man die Schmelze eines nicht kristallisierfähigen Polymeren langsam bei konstantem Druck P ab und mißt man das Volumen V in Abhängigkeit von der Temperatur T , so verläuft die V - T -Kurve zunächst monoton fallend (Abb. 23.19a). Bei der Temperatur T_g zeigt die V - T -Kurve einen Knick; bei Temperaturen $T < T_g$ nimmt die Funktion $V(T)$ mit geringerem Steigungsmaß ab. T_g bedeutet die Glasatemperatur (Einfriertemperatur). Die Enthalpie H besitzt für einen Einfriervorgang prinzipiell die gleiche Temperaturabhängigkeit.

Die aus $V(T)$ und $H(T)$ abgeleiteten Funktionen

$$\alpha(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{und} \quad C_P(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

($\alpha \triangleq$ Ausdehnungskoeffizient, $C_P \triangleq$ Wärmekapazität)

zeigen bei T_g eine Sprungstelle (Abb. 23.19b).

In den Abbildungen 23.19c und 23.19d sind die entsprechenden Kurven für eine thermodynamische Umwandlung 2. Ordnung dargestellt (z. B. Übergang von Paramagnetismus in den Ferromagnetismus am Curiepunkt, s. S. 982). Diese Kurven zeigen formale Ähnlichkeiten mit denen für einen Einfriervorgang. Bei der Umwandlungstemperatur T_i und der Glasatemperatur T_g treten jeweils Knicke oder Sprünge auf; jedoch erkennt man besonders bei den abgeleiteten Funktionen $\alpha(T)$ und $C_P(T)$ deutliche Unterschiede. Die Werte von α und C_P sind bei der Umwandlung 2. Ordnung in einem kleinen Temperaturbereich unterhalb T_i größer als oberhalb T_i . Bei einem Einfriervorgang sind dagegen α und C_P für $T < T_g$ kleiner als für $T > T_g$. Bei langsamem Abkühlen wird T_g erniedrigt. In einem Einkomponentensystem ist die Umwandlungstemperatur T_i bei einer Umwandlung 2. Ordnung dagegen nur noch eine Funktion des Drucks P .

Molekularkinetisch läßt sich der Einfriervorgang bei linearen Polymeren durch das Auftreten definierter Wechselwirkungskräfte zwischen Kettensegmenten benachbarter Polymereleken deuten. Oberhalb T_g können die Segmente aneinander abgleiten und nehmen relativ schnell ihre Gleichgewichtslagen ein. Erniedrigt man die Temperatur, so nimmt die Beweglichkeit der Segmente ab; die Viskosität steigt auf $10^{10} \dots 10^{12}$ Pa s bei der Glasatemperatur T_g an. Eine Umordnung der Kettensegmente ist unterhalb T_g nicht mehr möglich.

Experimentell läßt sich T_g kalorimetrisch [$C_P(T)$] und dilatometrisch [$\alpha(T)$] direkt messen. Indirekt kann man T_g aus Schmelzviskositätsmessungen bestimm-

* Ausführliche Darstellungen dieser Problematik finden sich in den Arbeiten von G. Rehage und Mitarbeitern: G. REHAGE, *Ber. Bunsenges.* **74** (1970) 796... 807

G. REHAGE, W. BORCHARD in R. N. HAWARD (Ed.), *The Physics of Glassy Polymers*, Applied Science Publishers Ltd., Barking 1973

H. J. OELS, G. REHAGE, *Macromolecules* **10** (1977) 1036... 43.

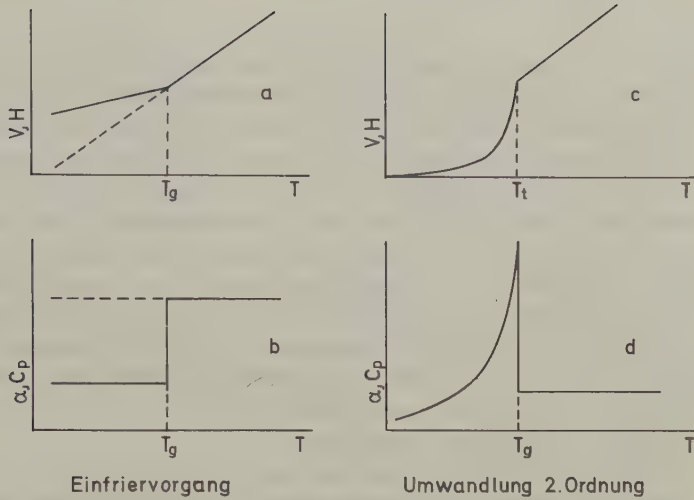


Abb. 23.19 Schematische Darstellung des Volumens V , der Enthalpie H , des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und der Wärmekapazität C_p in Abhängigkeit von der Temperatur T bei einem Einfriervorgang und einer Umwandlung 2. Ordnung. $T_g \triangleq$ Glastemperatur (Einfriertemperatur einer Flüssigkeit), $T_t \triangleq$ Umwandlungstemperatur.

men. Es gilt die halbempirische *WLF*-Gleichung (nach M. L. WILLIAMS, R. F. LANDEL und J. D. FERRY):

$$\ln \frac{\eta_a}{\eta} = \frac{a(T - T_g)}{b + (T - T_g)}$$

η bedeutet die Schmelzviskosität bei der Temperatur T ($T_g < T < (T_g + 100 \text{ K})$), η_g die bei $T = T_g$.

Bei vielen Polymeren kann $a = 40$ und $b = 52 \text{ K}$ gesetzt werden.

Die Glastemperatur von teilkristallinen Polymeren läßt sich nach der empirischen Beziehung

$$\frac{T_g}{T_f} \cong 0,5 \dots 0,7$$

grob abschätzen; T_f bedeutet die Schmelztemperatur.

15. Kristallinität

Das physikalische Verhalten von Polymeren wird nicht nur von deren chemischer Struktur und besonderen Strukturmerkmalen im molekularen Bereich (Molmasse, Taxie, reguläre Konformation), sondern in ganz erheblichem Maße auch von Ordnungszuständen beeinflusst, die sich über Bereiche erstrecken, die mehrere Zehnerpotenzen größer und elektronen- oder lichtmikroskopisch zugänglich sind. Der experimentelle Nachweis unterschiedlicher Ordnungszustände in Polymeren gelingt durch Röntgen- und Elektronenbeugung, Schwingungsspektroskopie (IR und RAMAN), Streuneutronenspektroskopie, Elektronenmikroskopie und Mikroskopie unter polarisiertem Licht. Sehr viel schwieriger ist die Definition dieser Ordnungszustände, insbesondere die der »Kristallinität«*. In der Tat erhält man durch die verschiedenen Methoden recht unterschiedliche Kristallinitätsgrade, so daß man sagen kann, »Kristallinität« bei Polymeren ist auch eine Funktion der Bestimmungsmethode.

Bei den uns vertrauten Kristallgittern sitzen die Gitterbausteine (Atome, Ionen oder kleine Molekeln) an bestimmten Gitterplätzen; beim eigentlichen Kristallisationsvorgang behalten diese Bausteine relativ lange eine hohe Beweglichkeit, so daß das Anwachsen eines Kristalls ein sehr rascher Vorgang ist. Im Gegensatz hierzu sind bei einer Fadenmolekel die Gruppen, welche eine bestimmte räumliche Ordnung annehmen sollen, in einer Dimension festgelegt. Dies verringert die Beweglichkeit der einzelnen Molekelgruppen, begünstigt andererseits jedoch durch diese vorgegebene Ordnung kooperative Prozesse beim Kristallisationsvorgang. Im allgemeinen ist die Kristallisationsgeschwindigkeit beim Abkühlen einer Schmelze bei Polymeren sehr viel kleiner als bei niedermolekularen Stoffen; so gelingt es häufig, den niedrigen Ordnungszustand der Makromolekeln durch Abschrecken einer Schmelze einzufrieren.

Noch mehr als der kristalline ist der amorphe Zustand bei Polymeren ein hypothetischer Grenzzustand. Die gelegentlich noch anzutreffende Feststellung, die Struktur »organischer Gläser« sei der Struktur gefrorener Flüssigkeiten vergleichbar, ist irreführend. Durch das in einer Dimension festgelegte Ordnungsprinzip hat jedes System aus langen Fadenmolekeln eine höhere Ordnung und damit eine niedrigere Entropie als ein analoges System, das dieselben Bausteine in ungebundener Form enthält. Die Definition des amorphen Zustands bei Polymeren ist mit einer experimentellen Methode verknüpft; »amorph« nennt man in der Regel jenes Polymere, das im Röntgenbeugungsdiagramm nur ein Halo und keine scharfen Beugungsmaxima zeigt. Abb. 23.20 zeigt als Beispiel die Röntgenbeugungsdiagramme von Polypropylen in drei verschiedenen Formen und Zuständen: isotaktisch monoklin (hochkristallin, daher scharfe Beugungsmaxima), isotaktisch smektisch (mesomorph, zwei relativ breite Halos) und

* Übersichtsberichte mit umfangreichem Literaturteil stammen von A. KELLER, *Reports on Progress in Physics* 31 (1968) 623; G. C. OPPENLANDER, *Science* 159, No. 3821 (1968) 1311; E. W. FISCHER, *Kolloid-Z. Z. Polymere* 231 (1969) 458.

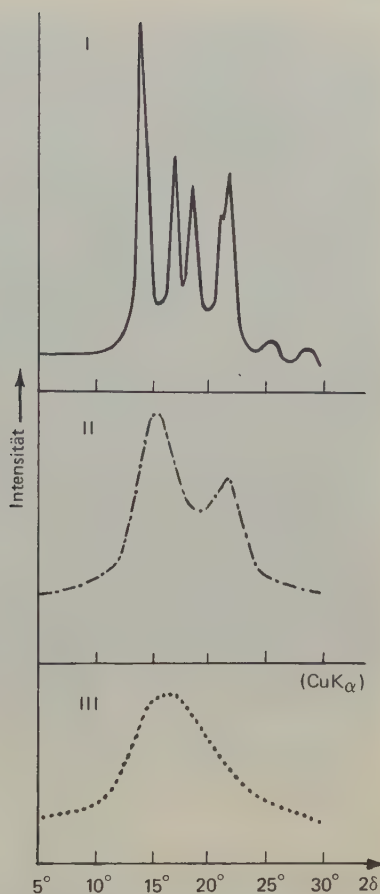


Abb. 23.20 Röntgenbeugungsdiagramme von Polypropylen in verschiedenen Zuständen: I isotaktisch monoklin; II isotaktisch smektisch; III ataktisch. [G. Natta, *Makromolekulare Chem.* 35 (1960) 94.]

ataktisch (röntgenamorph). Ein erstaunliches Phänomen, das allerdings auf Polymere mit regelmäßiger Struktur beschränkt ist, ist die Bildung von Einkristallen bei der Kristallisation aus Lösung. Abb. 23.21 zeigt links die interferenzmikroskopische Aufnahme eines Polyethylenekristalls und rechts die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Oberflächenabdrucks von Polyoxymethylenekristallen. Bei den letzteren ist deutlich ein spiralisches Wachstum zu erkennen, das eine Parallele zu entsprechenden Phänomenen bei niedermolekularen Substanzen darzustellen scheint.

Die uns im täglichen Leben begegnenden Polymere befinden sich, soweit sie überhaupt kristallisierbar sind, in einem thermodynamischen Ungleichgewichtszustand, in dem verschiedene Ordnungszustände nebeneinander vorliegen. Die Morphologie solcher teilkristallinen Polymere wurde lange Zeit durch ein einfaches Zweiphasenmodell gedeutet, nach dem ein solches Polymer aus kristallinen und amorphen Bereichen zusammengesetzt sei (»Fransenmicellen«). Als jedoch gezeigt werden konnte, daß die meisten kristallisierbaren Polymere bei sehr



Abb. 23.21 (a) Auflichtinterferenzmikroskopische Abbildung eines Polyethyleinkristalls (E.W. Fischer, Mainz).



Abb. 23.21 (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme des Oberflächenabdrucks eines Polyoxymethyleneinkristalls (E.W. Fischer, Mainz).

langsamem Erstarren einer Schmelze kristalline Sphärolithe bilden (Abb. 23.22), die aus polykristallinen Aggregaten bestehen, mußte ein neues Modell gesucht werden. Etwa zu gleicher Zeit und unabhängig voneinander fanden TILL, FISCHER und KELLER* aufgrund eingehender elektronenmikroskopischer Untersuchungen, daß die aus Lösungen erhaltenen Kristallite eine morphologische Feinstruktur besitzen (Lamellen- oder Stufenstruktur). FISCHER machte diese Beobachtung auch an Sphärolithen (Abb. 23.23). Die Höhe dieser Lamellen liegt in der Größenordnung von 10 nm; die Polymerketten liegen *senkrecht* zur Lamellenebene. Da die Lamellenhöhe offensichtlich nur einen kleinen Bruchteil der Länge einer Fadenmolekel darstellt, müssen sich die Polymerketten bei der Kristallisation falten (Abb. 22.24). In derselben Abbildung ist gezeigt, wie benachbarte Lamellen durch »mehr oder minder amorphe« Bereiche miteinander verknüpft sein können. Durch ein solches Modell lassen sich viele Erscheinungen bei teilkristallinen Polymeren erklären, so z. B. das Auftreten von Schraubenversetzungen, rotierten Terrassen und (bei Einkristallen) Hohlpyramiden.

* P. H. TILL, *J. Polymer Sci.* 24 (1957) 301; E. W. FISCHER, *Z. Naturforschg.* 12 A (1957) 753; A. KELLER, *Phil. Mag.* 2 (1957) 1171.

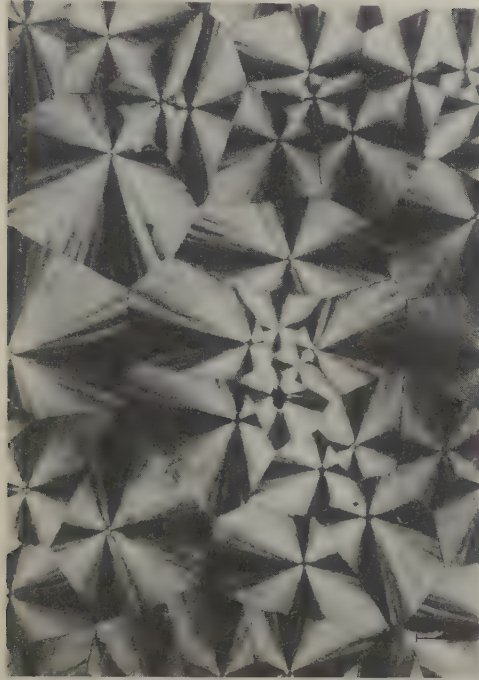


Abb. 23.22 Sphärolithe in einem kristallisierten Polyethylen-Schmelzfilm (polarisationsmikroskopische Aufnahme, E.W. Fischer, Mainz).



Abb. 23.23 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Oberflächenabdrucks eines Polyethylen-Sphärolithen; das Zentrum des Sphärolithen liegt rechts außerhalb der Abbildung (E.W. Fischer, Mainz).

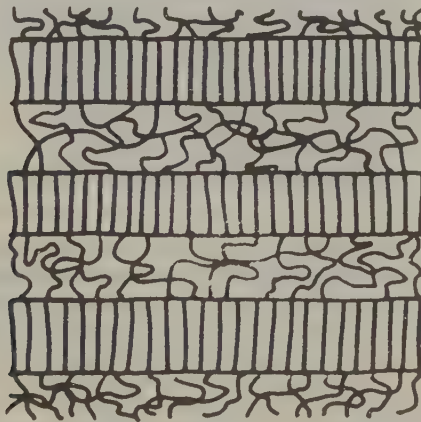


Abb. 23.24 Modell für ein teilkristallines Polymeres aus Lamellen, die durch lockere Kettenabschnitte mit niederem Ordnungsgrad verknüpft sind. Eine Kette, die an der Oberfläche einer Lamelle heraustritt, kann entweder unter Faltung wieder in dieselbe Lamelle eintreten oder die amorphe Schicht zwischen den Lamellen durchsetzen und in eine benachbarte Lamelle eintreten.

Ein weiteres wichtiges Modell für teilkristalline Polymere ist das Mäandermodell von W. PECHHOLD.*

Für die Beschreibung der Ordnungszustände in Polymeren ist die Diskussion parakristalliner Gitterstörungen besonders interessant. In der letzten Auflage seines Buches »Röntgenstrahlinterferenzen« schreibt MAX VON LAUE**: »Beim einheitlichen, fehlerfreien Kristall besteht ... eine strenge, sich über den ganzen Körper erstreckende Fernordnung, die Lage eines Atoms bestimmt schon die Lagen aller anderen... Für die Flüssigkeiten hingegen besteht nur eine in Wahrscheinlichkeitsangaben zu beschreibende Nahordnung... Aber nicht nur bei den Flüssigkeiten spielt die Nahordnung die für die (Röntgenstrahl)interferenzen entscheidende Rolle, es gibt vielmehr einen stetigen Übergang von ihr bis zur kristallinen Fernordnung. Solche Zwischenkörper bezeichnet man als Parakristalle.« Zu solchen Zwischenkörpern können, je nach Ordnungszustand, auch die Polymeren gezählt werden. Die allgemeine Röntgeninterferenztheorie des Parakristalls wurde von R. HOSEMANN aufgestellt und zur Beschreibung der Ordnungszustände in Polymeren eingeführt***. Abb. 23.24 zeigt ein Modell eines zweidimensionalen realen Parakristalls (kubisches Gitter) aus Einpfennigstücken mit 10% statistisch verteilten Zweipfennigstücken.

Im Gegensatz zu den Punktstörungen in der Festkörperphysik können diese Störungen ihre Plätze nicht wechseln. So stellt Abb. 23.24 ein Modell für den

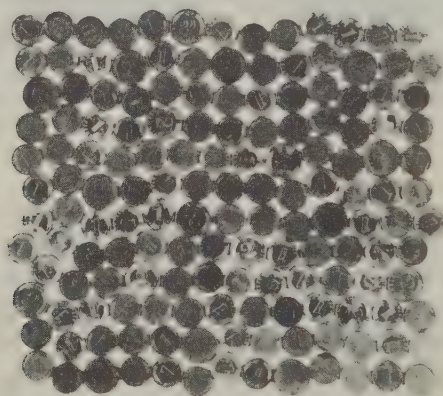


Abb. 23.24 Zweidimensionales Modell eines realen Parakristalls. In das quadratische Gitter aus Einpfennigstücken sind statistisch 10% Zweipfennigstücke eingebaut. Die Einpfennigstücke entsprechen den ungestörten Ketten in Polyethylen, die Zweipfennigstücke den Renekerdefekten, Kinken und Torsionen. [Nach R. Hosemann, J.J. Balta-Calleja, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 91 ... 5.]

* W. PECHHOLD, S. BLASENBREY, *Kolloid-Z. Z. Polymere* 241 (1970) 955.

** M. VON LAUE. *Röntgenstrahlinterferenzen*, 3. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1960, S. 67.

*** R. HOSEMANN, *Kolloid-Z.* 125 (1952) 149 ... 56; R. BONART, R. HOSEMANN, *Kolloid-Z. Z. Polymere* 186 (1962) 16 ... 29.

Querschnitt durch ein Kettenbündel eines linearen Polymeren dar, in dem einzelne Kettensegmente Störungen (Defekte) aufweisen. Nur bei kurzen paraffinartigen Ketten können sie an die Kettenenden auswandern. Als Folge dieser statistisch verteilten Defekte verlaufen die Netzebenen mit wachsendem Parakristall stärker gekrümmt. Schließlich werden die Valenzwinkel der Bausteine so überbeansprucht, daß die Netzebenen auseinanderbrechen. Angrenzend baut sich ein neuer parakristalliner Bereich auf. Führt man als Maß für den Störungsgrad eines Gitters in einer bestimmten Gitterrichtung den »g-Wert« ein, der die relative statistische Fluktuation der Abstände d_{ijk} zwischen den Gitterpunkten i, j, k einer in Betracht gezogenen Netzebene und ihren entsprechenden Gitterpunkten auf den benachbarten Netzebenen angibt, so gilt für die Anzahl N_{\max} von Netzebenen, die maximal in der betreffenden Richtung kristallisieren können:

$$N_{\max} = (\alpha^*/g)^2$$

N_{\max} und g können durch Röntgenprofilanalyse ermittelt werden. Für die bisher untersuchten parakristallinen Systeme gilt:

$$0,1 < \alpha^* < 0,2$$

Je kleiner die Konzentration an Defekten in einem Mikroparakristall ist, desto größer ist seine Ausdehnung.

Stoff	α^*
native Cellulose	0,12
Polyethylenekristalle	0,15
Ultrafibrillen in heißverstrecktem Polyethylen	0,14
isotaktisches Poly(ethylethylen)	0,16

Tab. 23.6 α^* -Werte von einigen parakristallinen Stoffen.

In Tabelle 23.6 sind α^* -Werte von einigen parakristallinen Stoffen zusammengestellt.*

Von besonderer theoretischer und praktischer Bedeutung sind Polymere in Faserform; eingehende molekülspektroskopische und Röntgenbeugungsuntersuchungen haben wichtige Strukturmerkmale enthüllt. Natürliche oder synthetische Fasern von technischer Bedeutung sind meist kristallin. Die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen in vielen Fällen eine gut definierte Periodizität parallel zur Faserachse und geringere Regelmäßigkeit der Anordnung in anderen Richtungen. Röntgenbeugungsdiagramme von Fasern lassen sich nach dem Modell einer linearen Anordnung von Streuzentren deuten (13-4). Als Beispiel wollen wir eine Serie von Beugungszentren mit einem Abstand (Identitätsperiode) c in Richtung

* R. HOSEMAN, W. WILKE, *Makromol. Chem.* 118 (1962) 16 ... 29.

der c -Achse betrachten. Wenn bei einem Glanzwinkel θ die BRAGGSche Bedingung erfüllt ist, gilt zugleich:

$$c \sin \theta = l \lambda.$$

Hierin ist l eine ganze Zahl. Das Beugungsdiagramm unserer »Perlenkette« besteht also aus einem Satz von Beugungsmaxima mit einem Abstand a ; es ist dabei:

$$\tan \theta = a/r$$

Hierin ist r der Abstand zwischen der Probe und dem Film.

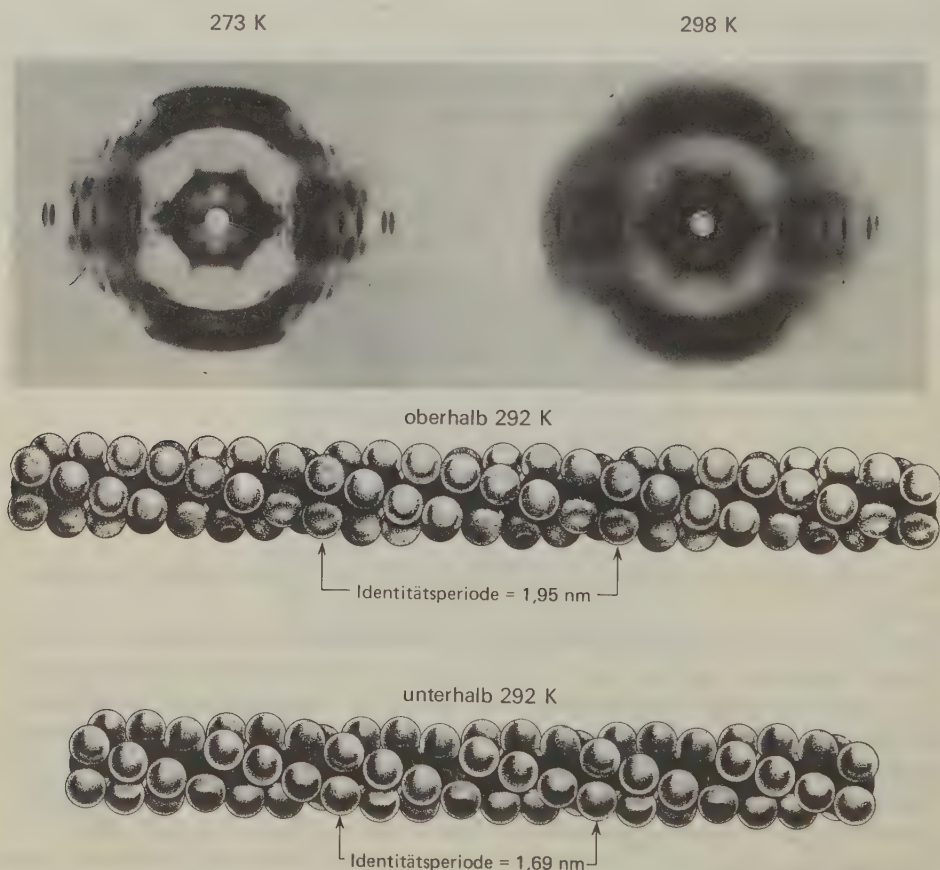


Abb. 23.25 Röntgenbeugungsdiagramm orientierter Fasern von Polytetrafluorethylen oberhalb und unterhalb der Übergangstemperatur von 292 K. Modellartige Ausschnitte des Polymeren sollen die Art des Übergangs zeigen. (C.A. Sperati, H.W. Starkweather, Du Pont Experimental Station, Wilmington, Delaware.)

Abb. 23.25 zeigt als Beispiel das Faserdiagramm von Polytetrafluorethylen. Dieses Polymere zeigt bei 292 K einen Übergang im festen Zustand, der mit einer Vergrößerung der Identitätsperiode von 13 auf 15 CF_2 -Einheiten innerhalb der (schwach gewendelten) Polymerkette verknüpft ist. Röntgenbeugungsdiagramme dieser Art haben sich auch bei der Aufklärung der Struktur von Proteinen und Nucleinsäuren als sehr nützlich erwiesen. Eine vollständige Strukturanalyse läßt sich allerdings meist nur durch die Untersuchung der Einkristalle von Komplexverbindungen des Proteins mit Schwermetallionen erzielen (Beispiel: Insulin).

24. Kapitel

Anhang

*What's in a name? that which we call a rose, by any other name
would smell as sweet.*

W. SHAKESPEARE, *Romeo and Juliet*, Act II, Scene 2

1. Internationale physikalische Einheiten (Auszug)*

1.1 Basisgrößen und -einheiten sowie deren Definitionen

Basisgröße	Basiseinheit	Einheits- zeichen
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Elektrische Stromstärke	Ampere	A
Thermodynamische Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Lichtstärke	Candela	cd

Definitionen

1 m ist das 1650763,73fache der Wellenlänge der von ^{86}Kr -Atomen beim Übergang vom Zustand $5d^5$ zum Zustand $2p^{10}$ ausgesandten, sich im Vakuum ausbreitenden Strahlung.

1 kg ist die Masse des internationalen Prototyps, eines Pt-Zylinders im Bureau International des Poids et Mesures in Sèvres bei Paris.

1 s ist das 9192631770 fache der Periode einer Strahlung, die dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustandes von ^{133}Cs entspricht.

1 A ist die Stärke eines konstanten elektrischen Stromes, der, durch zwei im Vakuum parallel im Abstand von 1 m voneinander angeordnete, geradlinige, unendlich lange Leiter von vernachlässigbar kleinem, kreisförmigem Querschnitt fließend, zwischen diesen Leitern auf je 1 m Länge elektrodynamisch eine Kraft von $2 \cdot 10^{-7} \text{ kg m s}^{-2}$ ($\equiv 2 \cdot 10^{-7} \text{ N}$) hervorrufen würde.

*Système International d'Unités (SI); Bundesgesetz über Einheiten im Meßwesen v. 2. 7. 1969, Bundesgesetzblatt 1969, Teil I, Nr. 55, S. 709 ff. (s. z. B. *Werkstattblatt* 548, Carl Hanser Verlag, München 1972, oder *Gesetz über Einheiten im Meßwesen – eine Übersicht*, Cornelsen, Velhagen & Klasing GmbH & Co., Berlin 1972).

1 K ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des ersten Tripelpunktes des Wassers.

1 Mol ist die Stoffmenge in einem System bestimmter Zusammensetzung, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in 0,012000 kg ¹²C enthalten sind.

1 Candela ist die Lichtstärke, mit der (1/600 000) m² = 1,6 · 10⁻⁶ m² der Oberfläche eines Schwarzen Strahlers bei der Temperatur erstarrenden Platins (unter 101 325 Pa) senkrecht zu seiner Oberfläche leuchtet.

1.2 Dezimale Vielfache und Teile von Einheiten

Multiplikator	Vorsatz	Vorsatzzeichen	Multiplikator	Vorsatz	Vorsatzzeichen
10 ¹⁸	Exa	E	10 ⁻¹	Dezi	d
10 ¹⁵	Peta	P	10 ⁻²	Zenti	c
10 ¹²	Tera	T	10 ⁻³	Milli	m
10 ⁹	Giga	G	10 ⁻⁶	Mikro	μ
10 ⁶	Mega	M	10 ⁻⁹	Nano	n
10 ³	Kilo	k	10 ⁻¹²	Piko	p
10 ²	Hekto	h	10 ⁻¹⁵	Femto	f
10 ¹	Deka	da	10 ⁻¹⁸	Atto	a

1.3 Abgeleitete Einheiten nebst Umrechnungsfaktoren

Größe	Einheit	Einheitszeichen (Beziehung zur Basiseinheit)	Beziehungen zu alten Einheiten
Kraft	Newton	N (kg m s ⁻²)	1 N = 10 ⁵ dyn = 0,10197 kp
Druck	Pascal	Pa (N m ⁻²)	1 Pa = 10 ⁻⁵ bar = 0,98692 · 10 ⁻⁵ atm = 0,0075 Torr
Arbeit (Energie)	Joule	J (N m ≡ W s)	1 J = 0,2390 cal = 2,778 · 10 ⁻⁷ kW h = 10 ⁷ erg
Leistung	Watt	W (N m s ⁻¹ ≡ J s ⁻¹)	1 W = 859,8 cal h ⁻¹ = 1,35962 · 10 ⁻³ PS
Aktivität einer radioaktiven Substanz		(s ⁻¹)	1 Curie (Ci) = 3,700 · 10 ¹⁰ s ⁻¹
Energiedosis		(J kg ⁻¹)	1 rd = 0,01 J kg ⁻¹
Energiedosisleistung		(W kg ⁻¹)	
Stoffmenge	Mol	mol (Definition s. 1.1)	Die alte Einheit ist (g mol ⁻¹); sie kann weiterhin verwendet werden
Stoffmengenbezogene Masse (Molmasse)		M (kg mol ⁻¹)	Die alte Einheit ist (mol dm ⁻³); sie kann weiterhin verwendet werden
Stoffmengenkonzentration (Molarität)		c (mol m ⁻³)	

2. Physikalische Konstanten in SI-Einheiten*

Größe	Symbol	Zahlenwert	SI-Einheiten
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	$2,99792458 \cdot 10^8$	m s^{-1}
Elementarladung	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$	C
Plancksche Konstante	h	$6,626176 \cdot 10^{-34}$	J s
Avogadro'sche Zahl	L	$6,022045 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Ruhemasse des Elektrons	m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31}$	kg
Ruhemasse des Protons	m_p	$1,6726486 \cdot 10^{-27}$	kg
Atomare Masseneinheit	u	$1,6605656 \cdot 10^{-27}$	kg
Faradaysche Konstante	F	$9,648456 \cdot 10^4$	C val^{-1}
Rydbergsche Konstante	R_{th}	$1,09737318 \cdot 10^7$	m^{-1}
Bohrscher Radius	a_0	$5,2917706 \cdot 10^{-11}$	m
Bohrsches Magneton*	μ_B	$9,274078 \cdot 10^{-24}$	$\text{Am}^2 \equiv \text{J T}^{-1}$
Kernmagneton*	μ_N	$5,050824 \cdot 10^{-27}$	$\text{Am}^2 \equiv \text{J T}^{-1}$
Magn. Moment des Elektrons*	μ_e	$9,284832 \cdot 10^{-24}$	$\text{Am}^2 \equiv \text{J T}^{-1}$
Magn. Moment des Protons*	μ_p	$1,41049 \cdot 10^{-26}$	$\text{Am}^2 \equiv \text{J T}^{-1}$
Gaskonstante	R	8,31441	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Boltzmannsche Konstante	k	$1,380662 \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}

* $1 \text{ Am}^2 \equiv 1 \text{ JT}^{-1}$; $1 \text{ T (Tesla)} := 1 \text{ N A}^{-1} \text{ m}^{-1} = 1 \text{ V s m}^{-2}$.

3. Definierte Konstanten**

Definierte (thermochemische) Kalorie***	cal	4,1840 J
Internationale Dampfkalorie****	cal_{IT}	4,1868 J
Normalbeschleunigung beim freien Fall (Standardgravitationskonstante)	g	$9,80665 \text{ m s}^{-2}$
Temperatur des Tripelpunkts des Wassers	T_{tp}	273,16 K
Standardatmosphärendruck	atm	$1,013250 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Dielektrizitätskonstante des Vakuums (Feldkonstante, Influenzkonstante)	ϵ_0	$8,85418782 \cdot 10^{-12}$ $\text{As V}^{-1} \text{m}^{-1}$
Induktionskonstante	μ_0	$1,256637 \cdot 10^{-6} \text{ NA}^{-2}$
Standardmolvolumen eines Gases	V_m^\ominus	$2,241384 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$

** Nach IUPAP: *Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik*, Physik-Verlag, Weinheim 1980;
IUPAC: *Handbuch der Symbole und der Terminologie physikochemischer Größen und Einheiten*, Verlag
Chemie, Weinheim 1977.

*** Nach der Definition des National Bureau of Standards, Washington, D. C.

**** Die International Steam Table Conference (London, 1929) definierte die internationale Kalorie als
1/860 der internationalen Wattstunde. Nach der Annahme des absoluten Systems der elektrischen Ein-
heiten wird $1 \text{ cal}_{IT} = (859,858)^{-1} \text{ Wh} = 4,18674 \text{ J}$.

Durch die Abschaffung der Kalorie werden Definitionsschwierigkeiten künftig vermieden.

4. Energieäquivalentwerte

	Joule*	erg	cal	Elektron-volt	Kilowatt-stunden	Literatmo-sphären
1 J	1	10^7	0,2390	$6,242 \cdot 10^{18}$	$2,778 \cdot 10^{-7}$	$9,8694 \cdot 10^{-3}$
1 erg	10^{-7}	1	$2,390 \cdot 10^{-8}$	$6,242 \cdot 10^{11}$	$2,778 \cdot 10^{-14}$	$9,8694 \cdot 10^{-10}$
1 cal	4,1840	$4,1840 \cdot 10^7$	1	$2,612 \cdot 10^{19}$	$1,162 \cdot 10^{-6}$	$4,1292 \cdot 10^{-2}$
1 eV	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$1,602 \cdot 10^{-12}$	$3,829 \cdot 10^{-20}$	1	$4,450 \cdot 10^{-26}$	$1,581 \cdot 10^{-21}$
1 kWh	$3,600 \cdot 10^6$	$3,600 \cdot 10^{13}$	$8,604 \cdot 10^5$	$2,247 \cdot 10^{25}$	1	$3,552 \cdot 10^4$
1 l · atm	$1,01328 \cdot 10^2$	$1,01328 \cdot 10^9$	24,2179	$6,325 \cdot 10^{20}$	$2,815 \cdot 10^{-5}$	1

5. Umrechnungsfaktoren für Energie/mol
oder Energie/Molekel**

	J mol ⁻¹	cal mol ⁻¹	eV	cm ⁻¹
1 J mol ⁻¹	1	0,2390	$1,036 \cdot 10^{-5}$	$8,3594 \cdot 10^{-2}$
1 cal mol ⁻¹	4,1840	1	$4,336 \cdot 10^{-5}$	0,3498
1 eV	$9,649 \cdot 10^4$	$2,306 \cdot 10^4$	1	$8,0655 \cdot 10^3$
1 cm ⁻¹	11,9626	2,859	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	1

kT bei 298,15 K: $0,0257 \text{ eV} \cong 207 \text{ cm}^{-1}$

RT bei 298,15 K: 2479 J mol^{-1}

6. Umrechnung veralteter Einheiten

1 inch = $2,54 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

1 lb. = 0,45359 kg

1 ft. = 0,3048 m

1 kg SKE = $2,929 \cdot 10^7 \text{ J}$

1 BTU = $1,0548 \cdot 10^3 \text{ J}$

1 gal. = $3,7853 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

1 barrel = 0,11924 m³

1 psi (pound per square inch) = 6894,7 Pa

* JAMES PRESCOTT JOULE soll seinen Namen francophil ausgesprochen haben: »Dschuul«. Chemiker bemiker bevorzugten lange die Aussprache »Dschauk«. Die Brauerei existiert noch: John Joule & Sons, Stone, Staffordshire. Der Name wird von den Zeitgenossen »Dschoul« wie in »soul« ausgesprochen. Glücklicherweise ist die Einheit unabhängig von der Aussprache.

** Unter der Kalorie (cal) verstehen wir hier stets die durch die elektrische Energie von 4,1840 Js erzeugte Wärmemenge.

Sachregister

A $\hat{=}$ Abbildung, *T* $\hat{=}$ Tabelle

- Abbruchreaktion 407f., 958
- Abkühlungskurven 310
- Abkühlungskurven 310 (*A*)
- Ablenkung von Teilchenbahnen 448f.
- Abmessungen von Proteinmolekeln 1172
- Abscheidungspotential 666
- Abschirmfaktor 550
- Abschirmung 1007ff.
 - eines Protons 1007 (*A*)
 - induzierte 1008
- Abschirmungskonstante 1006, 1007ff.
- Absorption, chemische 596
- Absorptionsgesetz 889
- Absorptionskante 1081
- Absorptionskoeffizient 889
- Absorptionsspektroskopie 380
- Abstreif- oder stripping-Reaktion 477
- Abweichung, mittlere 159
- Acetaldehyd
 - Aldolkondensation 571
 - Thermolyse 413
- Acetanhydrid, FTIR-Spektrum 945 (*A*)
- Aceton
 - ebullioskopische Konstante 295
 - Thermolyse 404f.
- Aceton/ CHCl_3 , *TX*-Diagramm 302
- Acetylcholin 504
- Acetylcholinesterase 503f.
- Acetylen, Adsorption und Chemisorption 596f. (*A*)
- acidalkalische Katalyse 568 (*A*)
- Achsenabschnitte, Methode der 275f. (*A*)
- Achterregel 797
- Adenosindiphosphat 369
- Adenosintriphosphat 367 (*A*)
 - Hydrolyse 370 (*A*)
- adiabatische Kompression 418
- adiabatische Vorgänge 47, 418
- ADP 369
- Adsorption
 - aktivierte 603f.
 - Gase an Festkörpern 594
 - Ionen 613
 - relative 585
 - spezifische 613
 - statistische Mechanik 604
 - uneinheitliche Oberflächen 599
- Adsorptionsenthalpie 595, 600
 - Wasserstoff 600 (*A*)
- Adsorptionsisotherme 609
 - berechnete 609
 - FREUNDLICH 601
 - GIBBS 583ff., 585
 - ISING 609
 - LANGMUIR 491, 597, 610
 - TEMKIN 601
- Adsorptionskoeffizient 599
- Adsorptionsvorgang, Aktivierungsenergie 603
- Adsorptionswärme, Abhängigkeit von der Flächenbedeckung 601 (*A*)
- Affinität 81, 324ff., 376, 441f.
 - chemische 324ff., 376
 - und freie Enthalpie 328
 - und Laufzahl 329
- Aggregatzustände, zweidimensionale
 - Modelle 1109 (*A*)
- Aktinometer 951, –(889)
- Aktinometrie 889
- Aktionspotential 367, 657f.
- aktivierter Komplex 385, 386 (*A*), 457 (*A*), 468 (*A*)
- Aktivierungsenergie 386 (*A*), 456 (*T*)
 - ARRHENIUSsche 445, 471
 - diffusionsgesteuerte Auflösungsvorgänge 491
 - präexponentieller Faktor 485 (*T*)
 - Reaktionen in Lsg. 484
 - des viskosen Flusses 1135
 - 3-Zentren-Reaktionen 460 (*T*)
- Aktivierungsenthalpie 471
 - freie 471, 496, 570
 - lineare Beziehung 570
- Aktivierungsentropie 471ff.
- Aktivierungsüberspannung
 - s. Durchtrittsüberspannung 669f.
- Aktivität 274, 352f., 374
 - absolute 274
 - aus Dampfdruck 360
 - Druckabhängigkeit 374

- von Ionen 535
- molekulare 504
- und Standardzustände 534
- Wasser und Saccharose 360 (*T*)
- Aktivitätskoeffizient 274, 360 f., 518 ff.
- Aminosäuren und Peptide 363, (*T*)
- Elektrolyte 539 f. (*T*)
- schwerlösliche Salze 554 (*A*)
- DEBYE-HÜCKEL'Sches Grenzgesetz 551 f.
- von Elektrolyten 539 (*T*), 554, 612
 - Bestimmung aus Gefrierpunktserniedrigung 537
 - mittlerer molaler 539, 540
- Akzeptorniveau 1083
- Alanylglycin, Bildung 371
- Al/CuAl₂, *TX*-Diagramm 315 (*A*)
- Aldolkondensation 571
- Al/Fe-Legierung 313 (*A*)
- Alkalihalogenid-Molekeln 799 (*T*), 800
- Alkohole
 - Thermolyse 406
 - Volumenkontraktion beim Mischen mit H₂O 272
- Alkylradikale, Erzeugung 412 (*A*)
- Allotropie 262
- Amalgamelektroden 632, 645
- Amboß, tetraedrischer 264 (*A*)
- Ameisensäure, Thermolyse 602
- Aminosäuren
 - Aktivitätskoeffizient 360
 - Thermodynamische Daten 368 (*T*)
- Ammoniakgleichgewicht 356, 357 (*A*, *T*)
- Ammoniaksynthese 76, 603 f.
- Anästhesie 284 ff.
- anästhetischer Druck 284 (*T*)
 - und Dissoziation 286 (*A*)
 - und Löslichkeit 286 (*A*)
- Änderung von *G* und *H* mit *T* 116 (*A*)
- Ängström-Einheit 699
- Anharmonizitätskonstante 911
- Anisotropes Feld 1009 (*A*)
- Anode 620
- Anregungszustände, elektronische 954 (*A*)
- Ansammlung 194
- Antiferromagnetismus 1062
- Antigen-Antikörper-Reaktion 71
- Äquipartitionsprinzip 167 f., 232, 235, 691
- Äquivalente, elektrochemische 508 f.
- Äquivalentleitfähigkeit 512 ff., 525, 529 (*T*)
- Äquivalenz, magnetische (Kerne) 1010 ff.
- Arbeit 5, 39 (*T*), 85
 - elektrostatische 563
 - in Kapillarsystem 575
 - maximale 108
 - mechanische 5
- Arbeitsdifferential, Definition 5 (*A*)
- Argon 233
 - Entropie 233
 - Radialverteilung der Elektronen 789
- Aromaten, Anregungszustände 955 (*T*)
- ARRHENIUS-Gleichung 445, 455
- ARRHENIUS'sche Theorie 515, 533
 - Unzulänglichkeit 533 f.
- Assembly 194
- Assimilation 384, 961
 - Quantenausbeute 363, 951, 959
- Assoziationskolloide 1138
- Assoziationstheorie, Ionen 557
- Assoziativgesetz 871
- Asymmetrieeffekt, Ionenwolke 555
- Atmosphärendruck (Standard) 14
- Atmung 66
- Atom, „vereinigtes“ 823 ff.
- Atome 131
 - Abstände 847
 - Energieniveaus 790 ff.
 - Ionisierungsenergie 706 ff.
 - schwere, Wellengleichungen 786 ff.
 - Term schema 999 (*A*)
 - Vektormodell 778
- Atomeinheit der Energie 706
- Atomformfaktor 851
- Atomisierungsenthalpie 82
- Atomisierungswärmen 79
- Atomismus 677
- Atomkerne, Einteilung nach magnetischen Momenten 987 (*A*)
- Atomorbitale, Durchdringung 824
 - Energieniveaus 792 (*A*)
- Atomreaktionen, Kinetik 459
- Atomspektren 698 (*A*), 700 ff.
 - BOHR'sche Postulate 700 ff.
 - Wasserstoffatom 702
- Atomspektroskopie 696
- Atomstreu faktor 1057
- Atomstruktur 730
- ATP 367, 370 f., 442
 - Hydrolyse 370

- Aufbauprinzip 790
 Atome 790
 Molekeln 816
aufeinanderfolgende Reaktionen 403, 405 (A)
Aufenthaltswahrscheinlichkeit 764
 der Elektronen in H_2 811 (A)
Auflösung, diffusionskontrollierte,
 Kinetik 488
Auflösungsgeschwindigkeit 490f.
Auge, Rezeptorzelle 965
Augenpigment 963
Ausdehnungskoeffizient, 308
 thermischer 16, 17 (A), 22, 23 (A)
Ausschließungsprinzip, PAULISches 770
Austauschintegral 776, 806
Austauschphänomene, kernmagnetische und
 chemische 1017
Austauschstromdichte 661 (T), 671
Austauschstromstärke 670
Austenit 317
Austrittsarbeit 623
Auswahlregeln 896, 909
 harmonischer Oszillator 910
autokatalytische Reaktionen 495
AVOGADROSches Prinzip 133
AVOGADROSche Konstante 134, 136, 138
Axon 659f.
azeotropische Mischung 303f.
azimutale Quantenzahl 758
p-Azoxyanisol 1115

Bahndrehimpuls 753, 758, 773, 985
 gesamter 779
 Quantenzahl 746, 985
BALMER-Serie 699, 772, 895
Banden 885
Bandenspektren, elektronische 935ff.
Bandenursprung 912
Bänder 1066
Bändermodell 1078 (A)
 des festen Zustandes 1066ff.
Barometer 14f.
Barometerformel 135 (A)
Basen
 Dissoziationskonstante 570
 katalytische Konstante 570
Basenkatalyse 570
Basisgrößen
 und -einheiten 1188

Be, Röntgenbeugungsdiagramm 1036 (A)
BEERSches Gesetz 889
Benzol 253, 295, 854
 ebullioskopische Konstante 295
 ESR-Spektrum des Radikalanions
 1002 (A)
 kyroskopische Konstante 294
 Molekelorbitale 854, 856 (A)
 Radikalanion (ESR) 1001f.
 Schwingungsspektrum 927f., 931 (A)
 Verdampfungsenthalpie 253
 Verdampfungsentropie 253
BeO, Kristallstruktur 1094
Bereich, kritischer 28
BERNOULLIScher Gasdruck 138
BERNOULLI-Statistik 1023
Bernstein 506
Bernsteinelektrizität 628
BERTHOLLET-Verbindungen 326
Beryllium, Röntgenbeugungsdiagramm
 1036 (A)
Beschleunigung 4f.
Besetzungsumkehr 916
Beugung 688ff., 711f.
 Elektronen 850 (A)
 Licht an engen Spalten 688 (A)
Beugungsdiagramm 1109
 Quecksilber 1110
Beugungskurve für zweiatomige Molekeln
 851 (A)
Beugungsmaxima an kubischen Gittern
 1047 (T)
Beugungsordnung 1038, 1045ff.
Beugungswinkel 688
Beweglichkeit von Ionen 524, 529 (T)
Bewegung, harmonische 679
[B₁₂H₁₂]²⁻ 876 (A)
Bildungsenthalpie 64, 78f., 1101
 freie 368
 und Gleichgewicht 334ff.
 Kohlenwasserstoffe 66 (T)
Bildungsenthalpie, Standardwerte
 Elemente 79
 Verbindungen 65
Bildungswärme 64
 atomare 79
bimolekulare Reaktionen 385, 456 (T)
Bindung, chemische 796ff.
 Abstände 847, 854, 906 (T)

- Elektronendichten 848
- elektrovalente 798
- Energie 77
- Enthalpie 77ff., 82 (*T*)
 - mittlere 81f. (*T*)
- im H_2 807ff.
- Ionen- 798f.
- kovalente 798f., 807ff., 815, 1067
- Kristallstruktur, gemischte 1069
- Ordnung 798
- Winkel 847, 906 (*T*)
 - im angeregten Zustand 939
- Bindungslänge 846, 906
- Bindungsmodell
 - des festen Zustands 1067ff.
- Bindungsortbitale 842
 - äquivalente 825
- Bindungstypen 1067
- Bindungswinkel 847f., 906, 934
 - im angeregten Zustand 947
- Binnendruck
 - in Flüssigkeiten 1118f. (*T*)
 - in Gasen 27, 146
- biochemische Reaktionen 366f.
 - Thermodynamik 366f.
 - freie Enthalpie 368
- biochemische Stoffe 368
 - freie Bildungsenthalpie 368
- Biopolymere 1141, 1150
- bit 201
- BJERRUMSche Doppelbande 912
- Blitzlichtphotolyse 389, 425ff., 426 (*A*)
- Blochfunktionen 1079
- BLOCHSches Theorem 1079
- Boden, theoretischer 290
- BOHRsche Bahn 702
- BOHRsches Magneton 186
- BOHRsches Modell 702ff.
- BOHRsche Postulate 701f.
- BOHRscher Radius 706, 800
- BOLTZMANN-Verteilung 218 (*T*)
- BOLTZMANNscher Faktor 445
- BOLTZMANNsches Verteilungsgesetz 217, 547, 693f., 991, 1074
- Bombenkalorimeter 68 (*A*)
- BORN-HABERScher Kreisprozeß 1096f., 1100f. (*T*)
- BORN-OPPENHEIMER Approximation 461, 800, 885
- BOYLESches U-Rohr 15 (*A*)
- BRAGGSche Bedingung 1080, 1086
- BRAGGSche Beziehung 1039ff. (*A*)
- BRAGGSche Methode 1037f.
- BRAGGSche Regel (Bremsvermögen für Strahlung) 968
- BRAGGSches Röntgendiffraktometer 1044
- BRAGG-WILLIAMS-Modell 322
- BRAVAIS-Gitter 1032f.
- Brechungsindex 380, 1160
- Brennstoffelement 675
- Brennstoffzelle 673, 675
- BRILLOUIN-Zonen 1080
- Bromwasserstoffkette 408ff.
- BRÖNSTED-Base 519
- BRÖNSTED-Säure 519
- BRÖNSTEDsche Gleichung 565
- BROWNSche Bewegung 136
- Brückenprotonen 530
- Brückenschaltung 511
- Butadien,
 - Dimerisierung 472f.
- BUTLER-VOLMER-Gleichung, graphische Darstellung 672 (*A*)
- Cadmiumamalgamzellen 645f. (*T*)
- Cadmiumdimethyl 907
- CaF_2 , Kristallstruktur 1095
- CAILLETET-MATHIAS, gerade Mittellinie 1129 (*A*)
- Caisson-Krankheit 284
- Campher
 - kryoskopische Konstante 294
- Camphertanz 594
- CARATHEODORY, Satz von 14
- Carbonsäuren, H-Brücke 865
- CARNOTSche Wärmemaschine 85 (*A*)
- CARNOTScher Kreisprozeß 85 (*A*), 90f. (*A*)
 - im TS-Diagramm 94 (*A*)
- CARNOTSches Theorem 90
- CdI_2 , Kristallstruktur 1096
- Cellulosenitratlösung
 - Lichtstreuung 1160
- CF_3Cl , Elektronenbeugungsdiagramm 849 (*A*)
 - radiale Verteilungsfunktion 851 (*A*), 853
- C—H-Bindungen, Eigenschaften 844 (*T*)
- CH_4 , Bindungsenergien 77
- Chlorierung 958
- Hybridorbitale 844
- SCHRÖDINGER-Gleichung 817

- CHCl_3 , Symmetrieelemente 873 (A)
 CH_3Cl , symmetrischer Kreisel 902 (A)
 C_2H_2 , Adsorption u. Chemisorption 596, 597
 Geometrie 939
 Hybridorbitale 844f.
 C_2H_4 , Bromierung 601
 Hybridorbitale 844
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, Reaktion mit KI 391
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$, Partialdrücke 271
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NMR 1019
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, Quaternierung 384
 CH_3CHO , Thermolyse 384, 413f.
 $\text{CH}_3\text{I}/\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ -Mischungen
 Überschußfunktionen 309
Charaktertafel 882, 926, 927
Chemie und Mechanik 817ff.
Chemische Verschiebung 1009 (T)
chemisches Potential 243ff., 292
 Ionen 552
Chemisorption 492, 594, 596 (A)
Chlorelektrode 633
Chloressigsäure, Radiolyse 973
Chlorierung
 von Kohlenwasserstoffen 958
Chlorknallgaskette 957
Chlormonoxyradikal, Zerfall 427
Chlorophyll 961, 965
 Wirkung bei der Photosynthese 962 (A)
Chloroplast 964 (A)
Cholesteryl bromid 1115
CH-Streckschwingung des Acetylens 567 (A)
CLAPEYRON-CLAUSIUS
 Gleichung 250ff., 537
CLAUSIUS, Prinzip von 89
 Ungleichung von 96
ClO, Bildung und Zerfall 427, 469
cluster 971
CO, Energieniveaus 887 (A)
 CO_2 , Dissoziation 328
 Energieniveaus 917
 IR-Absorptionsbanden 915 (T)
 Isothermen 29
 JOULE-THOMSON-Koeffizienten 56 (T)
 Laser 916ff., 917 (A)
 Normalschwingungen 914 (A)
 Schwingungsspektrum 914ff.
Colorimetrie 380
COMPTON-Effekt 967
Computersimulation 1127
Copolymerisation 419
COS, Aufspaltung einer Rotationslinie 904 (A)
 Dimensionen 897 (A)
 Kernabstände 901 (T)
 Termschema 905 (A)
COULOMB-Energie
 Elektron im Feld des Protons 751 (A)
COULOMB-Potential 550
COULOMBSches Gesetz 538, 541ff., 563, 798, 982
COULOMBSches Integral 776, 806
Coulometer 510
Covolumen 146 (A)
Crotonaldehyd, ^1H NMR-Spektrum 1006ff., 1007 (A), 1011 (A), 1014f. (A)
CsCl, Kristallstruktur 1094
Cu/Ni, TX-Diagramm 314 (A)
CURIE-Punkt 982
CURIESches Prinzip 442
Cyclohexan,
 Radiolyse 387, 406, 976
Cyclopropan 480
 Isomerisierung 386, 482 (T), 483 (A)
DALTONSches Gesetz der Partialdrücke 33, 142, 335
Dampfdruck
 Abhängigkeit vom äußeren Druck 255, 256 (A)
 von der Temperatur 250
 von der Zusammensetzung 288
 Bestimmung von Aktivitäten 360
 Erniedrigung 200
 und Oberflächenspannung 586 (T)
 und osmotischer Druck 298
 kleiner Tröpfchen 579, 595
 und Zusammensetzung 287 (A)
Dampfdruckkurven
 Berechnung nach dem BRAGG-WILLIAMS-Modell 322
Dampfmaschine 84
Dampfturbine 91
DANIELL-Element 624 (A), 629, 641
Darstellung, irreduzible 925ff.
DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt 561
DEBYE-HÜCKEL, Grenzesetz 551
 für den Aktivitätskoeffizienten 553
 Lösungen starker Elektrolyte 548ff.

- DEBYE-HÜCKEL-Theorie 545 ff., 637
 Schwächen 548
 DEBYESche Gleichung
 Polarisierbarkeit von Halogenwasserstoffen 838
 DEBYESches Modell (Kristalle) 1103
 DEBYEScher Radius 549 f. (T)
 DEBYE-SCHERRER-Diagramme 1050 ff.
 -Kamera 1051 (A)
 -Methode 1050 ff., 1109
 DEBYE-Temperaturen 1105 (T)
 Deckoperationen 867
 Defekte in Kristallen 1085 f., 1087 ff.
 Defekte, lineare 1087 ff.
 Defektelektronen 1082
 Defekthalbleiter 1082 f. (A)
 Definitionen von Einheiten 1187
 Deformation, plastische 1087
 Dekompressionskrankheit 284
 Dekoration 1091
 Delokalisierung 723
 Depolarisator 666
 Desaktivierung 478 f.
 Desoxyribonucleinsäure (DNS) 866 (A), 1150, 1167 f.
 Duplikation 1168 (A)
 Destillation, fraktionierte 290 ff.
 Detailed Balancing, Prinzip 398
 Determinante 771
 Detonationen 417 f.
 Deuterierung
 bei Kernresonanz 1016
 Diaden 1020, 1022
 Diamagnetismus 1010 ff.
 Diamant 265 f.
 Energiebänder 1077 (A)
 in Graphitmatrix 266 (A)
 Potentialkurven 1077
 Struktur 1068 (A)
 Synthese 265 f.
 Dibromethan, Reaktion mit KI 391 f.
 Dibromethan/Dibrompropan
 Partialdrücke 280
 Dichtefunktion 139, 155 f., 161 (A)
 zweidimensionale 162 (A)
 Dichtegradient 1168 f.
 dielektrische Polarisierung 831 ff.
 Dielektrikum, Polarisierung 831 f. (A)
 Dielektrizitätskonstante 380, 541, 547, 832
 Differentiale
 unvollständige 45, 49
 vollständige 49
 Differentialgleichung 2. Ordnung 738
 Differentialkoeffizienten
 partielle 23
 Differenzkalorimetrie 380
 Diffusion 188 ff., 440, 486, 664, 1165, 1167
 bei Auflösungsvorgängen 490
 binäre 196 (A), 440
 Elektro- 652
 im festen Zustand 113
 und Ionenbeweglichkeit 531 ff.
 Makromolekeln 1165, 1146
 ohne stationären Zustand 664 ff.
 Diffusionsgesetze FICK 189, 190, 486, 532
 Diffusionsgleichung 532, 191 f.
 Diffusionskoeffizient 189, 489, 532
 Diffusionspotential 625, 647
 Diffusionsschicht
 NERNSTSche 489 (A), 663
 Diffusionssystem in einer Dimension 188
 Diffusionsüberspannung 663 f.
 Dilatometer 380 (A)
 Dimension, vierte 768
 Dioxan/H₂O, PX-Diagramm
 TX-Diagramm 301 ff.
 Diphenylether, FTIR, Spektrum 941 (A)
 Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) 960
 Dipolmoment 799, 830 f., 838 (T)
 Bestimmung 835 ff.
 Definition 831 (A)
 induziertes 835, 929
 magnetisches 980, 987
 und Molekelstruktur 839 ff.
 und Ramanstreuung 929
 Dipol-Wechselwirkungskräfte 1108
 DIRACSche Strahlungstheorie 895
 disperse Phasen 1136
 Dispersionen, kolloide 1137 f. (T)
 Dispersionseffekt 561
 Dispersionskräfte 148, 610, 789, 1067, 1120 f.
 LONDONSche 148, 610
 VAN-DER-WAALSsche 610
 Disproportionierung von Makroradikalen 419
 Dissipationsstruktur 434 f. (A)
 Dissipationsvorgänge 432
 Dissoziation
 CO₂ 328

- elektrolytische 516
- heterolytische 557
- bei hoher Feldstärke 561
- homolytische 340
- Dissoziationsenergie 78, 799, 826, 910, 934
 - aus spektroskopischen Daten 934
- Dissoziationsenthalpie 910
- Dissoziationsgrad 516
 - elektrolytischer 516f.
 - homolytischer 340
- Dissoziationsreaktionen 341
 - Gleichgewichtskonstanten 341
- Dickstofftetroxid, Dissoziation 340, 365, 373
- Dickstoffpentoxid, Zerfall 389
- Divergenztheorem 544f.
- DL₅₀ 977 (T)
- DNS 866
- Dodekaeder 877
- DONNAN-Gleichgewicht 649, 651 (T)
- Donorniveau 1083
- Doppelbande, BJERRUMSche 913
- Doppelresonanz 1013
- Doppelschicht, elektrische 613 ff. (A), 623, 670
 - Dicke 616 (T)
- Doppelschicht-Sinterelektrode 675
- Dosimetrie 971
- Dotierelemente, Ionisationsenergien 1084 (T)
- Drehimpuls 753, 754 (A), 985
 - Gesamt- 986f.
 - und magnetisches Moment 756 ff.
- Drehspiegelung 868
- Drehung 868
- Dreieck, gleichseitiges 870 (A)
- Dreierstöße 420
- Dreizentrenreaktionen 458
- Drosseleffekt 54 (A)
- Druck 12, 14, 284
 - anästhetischer 284f.
 - äußerer, auf Flüssigkeit 256 (A)
 - elektroosmotischer 617
 - und Gleichgewicht 373 (T)
 - hoher 263 ff.
 - hydrostatischer 12 (A)
 - osmotischer 296 ff.
 - Polymerlösungen 1156 ff.
- Druckabhängigkeit
 - Enthalpie freie 114
 - Entropie 117
- Druckänderung
 - id. Gas, isotherm.-rev. 57
- Druckkräfte 1130
- Druckwelle 418
- Dualismus Welle-Korpuskel 678, 708 ff.
- DULONG und PETIT, Regel 1073, 1102, 1105
- Durchdringung 762
- Durchflußreaktor 431 (A)
- Durchtrittsfaktor 670 f. (T)
- Durchtrittsüberspannung 669 ff.
- Dynamik, chemische 473
- EADIE-HOFSTEE, Darstellung nach 501 (A)
- ebullioskopische Konstante 295
- Edelgashalogenide 864
- Effekt, elektrophoretischer 555
 - photoelektrischer 694 f.
- Effekte, gekreuzte 442
- Effusion, molekulare 144 f. (A, T)
- Effusionsgeschwindigkeit 154
- EHRENFESTSche Regel 701
- Eigendefekte 1085
- Eigendrehimpuls 767, 987 f.
 - s. a. Elektron, Kern, Spin
- Eigenfunktionen 683, 719, 735, 748
- Eigenhalbleiter 1081
- Eigenschaften 10
 - extensive 13
 - intensive 13
 - kolligative 296, 1136
 - mechanische 13
 - thermische 13
- EIGENSche Methode 422 f.
- Eigenvektoren 922
- Eigenvolumen 146
- Eigenwerte 683, 718, 722, 804, 922
- Eigenwertbedingung 686, 718
- Einfriertemperatur 1178
- Einfriervorgang 1179 (A)
- Einheiten
 - abgeleitete 1189
 - internationale 1189 ff.
- Einkomponentensysteme 248
- Einkristalle 1091
 - von Polymeren 1181
- Einlagerungsmischkristalle 315
- Einstein (Einheit) 950
- Einsteinkoeffizient 893 ff.
- EINSTEINSches Modell, Kristalle 1101

- EINSTEINSche Übergangswahrscheinlichkeit 893
 EINSTEINSches Viskositätsgesetz 1170
 Eis, Kristallstruktur 1071
 α -Eisen 316
 γ -Eisen 317
 Eisencarbid 316
 Eisenkatalysator 603
 Eisen-Kohlenstoff-Diagramm 316
 Eisennitrid 596
 Eisenwhisker 1090
 Elastizitätsmodul 1130
 Elastomere 1175
 Elektrizität
 Geschichtliches 506
 Vorzeichen 507
 Elektrochemie
 Geschichte 507
 Ionen 506ff., 571
 Elektroden 620ff., 676
 Arten 632
 und Elektrodenreaktionen 620ff.
 ideal polarisierbare 611
 Kinetik 660ff.
 Konzentrationszellen 644f. (T)
 Metall-Metalloxid 634
 Polarisation 661
 Polarität 628
 Potential, Messung 662 (A)
 Potentiale, relative 638
 zweiter Art 633
 Elektrodifffusion 652
 Elektrokapillareffekte 611
 Elektrokapillarkurven für Quecksilber 612 (A)
 elektrokinetische Effekte 617ff.
 Elektrolytbrücke 629
 Elektrolyte 515
 schwache 516
 starke 515f., 533, 545ff.
 Leitfähigkeit, Theorie 555ff.
 Elektrolytkonzentrationszellen 645f.
 elektromagnetische Strahlung
 Bereich 886
 elektromotorische Kraft 625ff.
 Berechnung 641
 und freie Energie 630
 Standard-EMK 635
 Elektron 509
 Bahn 970 (A)
 Bindung 802
 delokalisiertes 723
 im eindimensionalen periodischen Potential 1080 (A)
 in Festkörpern 1078ff.
 freies 720
 Funktionen 823
 hydratisiertes 428
 lokalisiertes 721ff.
 magnetisches Feld 757 (A)
 Masse 705
 Näherung 771, 786
 solvatisiertes 974
 Spin 767, 771, 813, 986
 Wellenfunktion 818
 Elektronegativität 828ff. (T), 1006
 Elektronen-
 Affinitäten 1097
 Beugung 711
 an Gasen 848ff. (A), 853 (T), 1072
 an Goldfolie 711 (A)
 Beugungsdiagramme 711ff. (A), 849ff., 1072
 Dichte 847f.
 in H_2 811
 Energien zweiatomiger Molekeln 825
 Gastheorie 1072f.
 in homonuklearen zweiatomigen Molekeln 825 (T)
 Mikroskop 713 (A)
 und Schwingungsübergänge 954 (A)
 Spektren 888, 896, 935
 Spin 767f. (A), 813f.
 ungepaart 1000
 Spinresonanz 459, 1000ff.
 Überschußverbindungen 863f.
 Wechselwirkung mit Materie 968
 Welle 707, 709 (A), 717, 721f.
 und Potentialwall 726 (A)
 elektronische Bandenspektren 935ff.
 Elektroosmose 618
 elektroosmotischer Druck 617 (A), 618, 619
 elektroosmotischer Fluß 617 (A)
 elektrophoretischer Strom 618
 elektrophoretischer Effekt 555
 Elektrostatik 541
 Elektrostriktion 373
 elektrovalente Bindung 797
 Elementarreaktionen 385
 Elementarzelle 1031

- Element, reversibles 629
Elemente, gasförmige 341
 Dissoziation 341
 und Verbindungen, kalorische Daten 1118 (T)
Elliptische Koordinaten, Zweizentrenproblem des H_2^+ 801 (A)
Emission
 induzierte 893, 916f.
 spontane 893
EMK 625 ff.
 Berechnung 641
 Temperaturkoeffizient 631
 reversible und freie Energie 630
Empfindlichkeit, Ganzkörperbestrahlung 977 (T)
Emulsionen 572
Emulsionspolymerisation 380
Energie 7
 Atomeinheit 706
 -erhaltung 43
 -fläche 460 ff.
 für $H + H_2$ 462 (A)
 des linearen H_3 -Systems 463 (A)
 freie 107f., 114, 630f., 1123
 und EMK 630
 GIBBSsche 107, 258
 HELMHOLTZsche 107, 347, 1122f.
 Gitter- 320f.
 innere 45
 kinetische 7f., 141 ff.
 Massenäquivalenz 46
 mechanische 7
 -niveauschema für zwei verschiedene
 Molekeln 348 (A)
 Nullpunkts 716
 potentielle 8, 148, 460, 705, 920, 921
 Abhängigkeit vom Drehwinkel 909
 bei Rotation 906
 reversible EMK 630f.
 -quantum 692
 Übertragung 960f., 968
 Umrechnungsfaktoren 1191
Energieverlust, mittlerer spezifischer 969 (A)
Ensemble 207, s. Gesamtheiten
 kanonisches 605
Entartung 172, 207, 218, 725, 795
Enthalpie
 Bildungs- 64ff., 77, 79
 Bindungs- 77ff., 81
 Definition 50
 Druckabhängigkeit 258
 freie 107, 114, 258, 330, 642
 und chemische Affinität 328 ff.
 und chemisches Gleichgewicht 334, 364
 einer Elektrodenreaktion 669 (A)
 Reaktionen idealer Gase 334 ff.
 Ionen 642
 Lösungs- 73, 274
 Mischungs- 304, 322
 Standardwerte 64
 Temperaturabhängigkeit 114, 334
 Verdünnungs- 72
 der Zellenreaktion 631
Entmagnetisierung, adiabatische 122 ff. (A)
Entropie 92, 196f., 233
 absolute 128
 Änderungen 97 ff.
 ideales Gas 97
 isolierte Systeme 100 ff.
 Phasenumwandlungen 97
 beim absoluten Nullpunkt 120, 124, 126
 Berechnung (III. HS) 128, 130, 223, 228, 1013, 1105
 Definition 94
 Druck- und Temperaturabhängigkeit 117 ff.
 Fluor 234f.
 Gase (statistisch) 227 (T)
 und Gleichgewicht 103 ff.
 und Information 200
 Ionen 644
 Lösungs- 274
 molare 252
 Schmelz- 98
 Schwingungs- 744f.
 Standardwerte III. HS (Tab.) 129
 in der statistischen Mechanik 223
 Umwandlungs- 98
 Ungleichgewichtssysteme 442 ff.
 und Unordnung 197
 Verdampfungs- 98
 Vermehrung 96
 in Ungleichgewichtssystemen 442
 Zellenreaktion 631f.
 Zuwachs 198
enzymatische Katalyse 496
 Reaktionen, schnelle 382
 Kinetik 497

- Enzyme 496
 Enzymhemmung 502 ff.
 Enzym-Substrat-Komplex 498
 Epitaktisches Wachstum 711
 ErCl_3 , radiale Verteilungskurve 558
 Erhaltungssatz
 Eserin 504
 ESR-Multiplett 1001 (T)
 ESR-Spektrometer 1001 f. (A)
 ESR-Spektroskopie 1000 ff.
 Esterhydrolyse 327 f.
 saure 395 f.
 Esterhydrolyse/Veresterung 327 (T)
 Ethan, potentielle Energie 908 (A)
 Ethanol
 ¹HMR-Spektrum 1017, 1019 (A)
 partiell Molvolumen 272
 Ethen, Bromierung 601
 Ether, Thermolyse 494
 Ethin, Adsorption und Chemisorption 596 f. (A)
 Ethyl-p-anisalaminocinnamat 1115
 Eukolloide 1138 ff.
 EULERSches Theorem 272
 eutaktische Polymere 1146 ff.
 Eutektikum 310 f.
 eutektische Diagramme 309 (T), 310 (A)
 eutektischer Punkt 292, 310
 eutektoider Punkt 317
 excluded volume 1153
 Expansion
 adiabatisch-irrev. 61
 adiabatisch-rev. 58 f., 60, 86
 isotherm.-rev. 60, 86
 reversible, PV-Diagramm 59 (A)
 Explosionen 266, 414 ff., 417
 Explosionsbereich 416
 Explosionsgrenzen 414 (A)
 extensive Größen 13, 35, 273
 Extinktion 889
 EYRING-POLANYI-Oberfläche 461 ff.
 EYRINGSche Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante 467, 468

 F₂, Schwingungsentropie 745
 Fadenendenabstand, mittlerer 1153
 Fadenmolekeln 1116
 Faktor, sterischer 455, 472
 Faltung, Polymere 1182 f.
 FARADAYSche Gesetze 508

 Fe/Fe₃C, TX-Diagramm 316 (A)
 Fehlerfunktion 159
 Feinstruktur (Spektrallinien) 772, 998
 Feinstruktur der Alkalimetallspektren 767
 Feld, anisotropes 1008
 elektrisches 541
 lokales 980
 selbstkonsistentes 786 ff.
 -dissoziation 561
 -größen, elektrische, magnetische 981 (T)
 -konstante 541
 elektrische 541
 -pulsmethode 423 (A)
 -stärke 39, 541 ff., 560 f.
 elektrische 541 f., 981
 magnetische 39, 981 f.
 -effekt 561
 -theorie 677
 FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion 1074 (A)
 FERMI-Energie 623
 FERMI-Resonanz 911
 FERMI-See 1074
 fernes IR 896 ff.
 Ferricytochrom, Strukturmodell 1062 (A)
 Ferrit 317
 Ferrocen 1031
 Ferromagnetismus 1063
 FeS₂
 Symmetrieelemente 1034
 Festkörper 1024, 1106
 Molwärme 1102, 1104 f.
 FICKSches Diffusionsgesetz 189, 190, 486, 532
 FIR-Bereich 896 ff., 906
 Flaschenhalsprinzip 405
 Fließsysteme 429 ff.
 stationärer Zustand 432 ff.
 Fluidität 1134
 Fluktuation, statistische 1185
 Fluor, molare Entropie 234
 Fluoreszenz 953 f., 955
 Ausbeute 956
 Löschung 955 f.
 sensibilisierte 961
 Wirkungsquerschnitt 956
 Fluorit CaF₂
 Kristallstruktur 1095
 Fluß 486 f.
 elektroosmotischer 618
 generalisierter 441, 443

- Flüsse 440, 443, 653
flüssiger Zustand 1107 ff.
Flüssigkeiten 1109 ff.
 Binnendruck 1118 ff. (*T*)
 Hydratation von Ionen 523 (*T*)
 Mischung nach BRAGG-WILLIAMS 323 (*A*)
 Fließeigenschaften 1130
 Kohäsionskräfte 1117 ff.
 Löchermodell 1128
 Röntgenbeugung 1109 ff.
 Theorie 1125
 Viskosität 1132 f., 1134 (*A*)
 zwischenmolekulare Kräfte 1120 ff.
FOURIER-Diagramm 1060
FOURIER-RAUM 1042, 1080
FOURIER-Synthese einer Kristallstruktur 1058 ff.
FOURIER Transformation, reziprokes Gitter 1040 ff.
Fraktionierkolonne 290
fraktionierte
 Destillation 290 ff.
 Kristallisation 315
FRANCK-CONDON-Prinzip 743, 935 f. (*A*)
FRANCK-HERTZ-Effekt 694 f. (*A*)
FRANCK-RABINOWITSCH-Käfig 426
FRANK-READ-Quellen 1090
FRAUNHOFERSche Linien 687
freie Energie
 GIBBSsche 107, 258 (*A*)
 HELMHOLTZsche 106, 347, 1122 f.
 Hydratation von Ionen 523 (*T*)
 Mischung nach BRAGG-WILLIAMS 323 (*A*)
 reversible *EMK* 631 f.
 Zellenreaktion 631
freie Enthalpie 107, 114, 258, 330, 642
 und chem. Affinität 328 ff.
 Funktion des Drucks für Schmelzvorgang 258 (*A*)
 und Gleichgewicht 334 ff.
 Ionen 642
 Reaktionen idealer Gase 334 ff.
 Reaktionen, Standardwerte 331 f. (*T*)
 Temperaturabhängigkeit 334
freie Mischungsenergie 319 ff., 322
freie Reaktionsenthalpien 330 ff.
 Standardwerte 322 ff.
freie Standardbildungsenthalpie 368
freies Volumen 1128
Freiheiten 241 f.
Freiheitsgrade 167, 453, 918
 innere 167, 171
 in Kristallen 1101
 in der Stoßtheorie 453
FRENKEL-Defekte 1085
Frequenz 715
FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme 600
FRICKE-Dosimeter 971, 975
FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation 495 f.
Froschschinkel-Versuch 507
Fugazität 351 f., 374
 bei Gleichgewichtsberechnungen 356 ff.
Fugazitätskoeffizient 354
 Abhängigkeit vom reduzierten Druck 354 f.
Funktionen, charakteristische 683

G-Wert 971
Gadoliniumsulfat 122
GALVANI-Potential 622 f., 669
 an einer Membran 647 (*A*)
galvanische Zelle 624, 634
Gase
 chemische Gleichgewichte 334 f., 337 ff.
 Diffusion 191
 Druck, kinetisch 138
 molekulare Deutung 138 (*A*)
 Elektronenbeugung 711 ff.
 Fugazität und Standardzustand 352 ff.
 ideale 17
 Anwendung I. HS 55
 Entropie 97
 Mischungen 32 ff., 141
 PVT-Fläche 21 (*A*)
 Volumenarbeit 52 f., 92
 Zustandsänderungen 55 ff.
 Rechenbeispiele 59 ff.
 Zustandsgleichung 19
 imperfekte 1123
 IR-Spektrum 700
 Löslichkeit in Flüssigkeiten 283
 radiale Verteilungsfunktion 853
 reale
 Fugazität und Aktivität 351 ff.
 Fugazität und Standardzustand 352 ff.
 Löslichkeit in H₂O 283, 285 f.
 Mischungen 34
 Zustandsgleichungen 27 f.

- perfekte 139, 141, 1107, 1125
 - Druck 141, 1125
 - mittleres Geschwindigkeitsquadrat 141
- Transportvorgänge 191
- Verflüssigung 29, 121 f.
- Viskosität 179 f., 182 f.
- Wärmeleitfähigkeit 191
- Gaselektroden 632
- Gasgleichgewichte 336 ff.
- Gasgitter, eindimensionales 604
- Gaskonstante, universelle 20, 1190
- Gasmischungen 141
- Gasreaktionen, schnelle 381 f.
 - Stoßtheorie 446 ff.
- GAUSZsche Dichtefunktion 160 (A)
- GAUSZscher Satz 542 (A)
- GAUSZsches Maßsystem 982
- GAUSZsche Verteilung 159 f. (A)
- GAUSZsches Theorem (Elektrostatik) 544 f.
- Gebirgsbildung 268
- gebrochene Reaktionsordnung 384
- Gefrierpunktserniedrigung 291, 294 f.
 - Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten 537 ff.
- Gehirn 367
- Geminale 819
- geminale Rekombination 959
- generalisierte Flüsse und Kräfte 441 (T)
- Geochemie 268
- Geologie 193
- Gesamtdrehimpuls 774, 986
- Gesamtheiten 207 ff.
 - kanonische 209, 219, 605
 - mikrokanonische 807 f.
- Gesamtspin 986 f.
- Geschwindigkeit
 - chemische Reaktionen 377 ff., 492, 498 ff.
 - mittlere, Gasmolekeln 144 (T)
- Geschwindigkeitsanalysator 166
- Geschwindigkeitsanalyse 475
- Geschwindigkeitskonstante 378, 422 (T), 425 f., 470, 485 f.
 - Abhängigkeit v. d. Ionenstärke 565
 - Berechnung 450, 466
 - aus der Stoßtheorie 450 ff.
 - für bimolekulare Reaktion 466
 - Einfluß des p_H -Wertes 568
 - für die EYRINGSche Gleichung 467, 468
 - und Gleichgewichtskonstante 400
 - $H + H_2$ 458 (A)
 - Rk. 1. u. 2. Ordnung 389 (A), 424
 - Rk. 2. Ordnung 391 (A)
 - für schnelle Reaktionen 425 (T)
 - Temperaturkoeffizient 471
- Geschwindigkeitsparameter für 3-Zentren-Reaktionen 460 (T)
- Geschwindigkeitsquadrat, mittleres 140
- Geschwindigkeitsraum 151
- Geschwindigkeitsverteilung
 - eindimensionale 161
 - zweidimensionale 162 f.
 - dreidimensionale 163 f.
- Gesetz (s. a. Gleichung)
 - BOLTZMANN 212 ff.
 - BOUGUER 889
 - BOYLE 14 ff.
 - CAILLETET-MATHIAS 1129
 - COULOMB 538, 541, 798, 982
 - CURIE-WEISS 125
 - DALTON 33, 142
 - DEBYE-HÜCKEL 551 ff.
 - EINSTEIN (Diffusion) 532, 1165
 - EINSTEIN (photoelektrischer Effekt) 695
 - EINSTEIN (Viskosität) 1170
 - FARADAY 508
 - FICK 189, 190, 486, 489, 532
 - GAY-LUSSAC 16 f.
 - GIBBS 246 f.
 - GRAHAM (Effusion) 145 f.
 - HAGEN-POISEUILLE 181 f., 1132
 - HENRY 283, 359
 - HOOKE 6, 1131
 - KIRCHHOFF 697
 - korrespondierende Zustände 25 ff.
 - KUHN (Viskosität) 1173
 - LAMBERT-BEER 889 f.
 - MAXWELLSches Verteilungs- 164, 168
 - NEWTON (Strömung) 180
 - NEWTONSches Gravitations- 4
 - OHM 510, 560
 - OSTWALDSches Verdünnungs- 516 f.
 - PLANCK (Energiequantum) 692 f.
 - PLANCK (Schwarzstrahler) 692 f., 894
 - RAOULT 278 ff.
 - RAYLEIGH 1158
 - STAUDINGER (Viskosität) 1170
 - STOKES 555, 1132, 1164 f.
 - von der unabhängigen Ionenwanderung 515

- Gewichtskraft 5
 statistisches 218
 GIBBS-DUHEM-Gleichung 273, 361 f., 537
 GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung 115, 631
 GIBBSsche Adsorptionsisotherme 583 ff.
 GIBBSsche Funktion 107
 GILLESPIE-NYHOLM-Prinzip 846 f.
 Giraffenschwanz 433
 Gitter 1030
 eindimensionales 606 (A)
 zweidimensionales 1030 (A)
 Gitterenergie 320
 Ionenkristalle 1096 ff.
 Metalle 1075 ff.
 Gittermodell 260 f., 320, 1031
 nach ISING 261 (A)
 Gitterstörungen 1087 ff.
 Glaselektrizität 628
 Gläser 1107, 1116 f.
 Gastemperatur 1177, 1179 (A)
 Glaszustand 1177 f.
 zweidimensionales Modell 1116 (A)
 Gleichgewicht 9, 103, 105, 326
 chemisches 240, 328 f.
 und Druck 373 (T)
 dynamisches 326
 und Entropie 103 ff.
 in heterogenen Systemen 375 f.
 lokales 437
 mechanisches 9 (A)
 thermodynamisches 105
 Kriterien 106
 zwischen Phasen 244 f.
 Gleichgewichtsbedingungen 246
 Gleichgewichtskernabstände 306
 Gleichgewichtskonstante 327, 336 f., 339 ff.,
 372 f., 445
 von Dissoziationsreaktionen 341 (T)
 Druckabhängigkeit 339 ff., 372 f.
 und Geschwindigkeitskonstante 377, 400 ff.,
 444
 III. Hauptsatz 346 f.
 in Konzentrationen 337
 in Lösungen 36 f., 372 f.
 in Molenbrüchen 364
 statistische Berechnung 350
 statistische Thermodynamik 347
 Temperaturabhängigkeit 342 ff.
 aus Wärmekapazitäten 443 f.
 Gleichgewichtspotential,
 NERNSTsches 657
 Gleichung (s. a. Gesetz)
 ARRHENIUS (Aktivierungsenergie) 444, 455
 (Dissoziationsgrad) 516
 BERTHELOT 27
 BETHE 969
 BOLTZMANN (Entropie) 199, 204
 BRÖNSTED 564 f.
 BUTLER-Volmer 671
 CLAPEYRON-CLAUSIUS 250
 De BROGLIE 711
 DEBYE (Polarisierbarkeit) 838
 DUHEM-MARGULES 302
 EINSTEIN (Diffusion) 1165
 EINSTEIN (Photoeffekt) 695
 FRAZER-MORSE 300
 GIBBS (Dampfdruck) 256
 GIBBS (Fundamentalgleichung) 244, 439
 GIBBS (Grenzflächenspannung) 584
 GIBBS (Phasengesetz) 246 ff.
 GIBBS-DUHEM 273, 277, 361 ff., 537, 584
 GIBBS-HELMHOLTZ 115, 631
 ILKOVIC 668
 KELVIN 579
 KIRCHHOFF, G. R. 75
 LANGEVIN 836
 LAPLACE 545
 LAUE 1040
 LIPPMANN 612
 MARK-HOUWINK (Viskosität) 1173
 MAXWELL 113
 MICHAELIS-MENTEN 499
 MOSSOTTI 835
 NERNST (Diffusion und Ionenbeweglichkeit)
 533
 NERNST (EMK) 635
 ONSAGER 618
 PLANCK 652 ff.
 PLANCK-EINSTEIN 701
 POISSON 545, 653
 POISSON-BOLTZMANN 546, 549
 SACKUR 233
 SACKUR-TETRODE 233, 643
 SCHRÖDINGER 717 ff.
 STIRLING 202 ff.
 SVEDBERG 1165
 TAFEL 672
 TETRODE 233

- VAN DER WAALS 27, 29, 146f., 259f.
 VAN'T HOFF (osmot. Druck) 298, 300, 1157
 VAN'T HOFF (Siedepunkterhöhung) 295, 342, 445
 YOUNG-LAPLACE 574f. (A)
 Gleichverteilung der Energie 143, 167f., 690, 1072
 Gleiten 1090, 1131
 Gleitspiegelebene 1035f.
 Glycin
 freie Standardbildungsenthalpie 369
 Glycylglycin, Struktur 1060 (A)
 GOLDMANNSche Näherung 656
 Goldsol 1140 (A)
 Grana 963
 Graphit 265, 1068
 -fasern 1090
 Kristallstruktur 1068f. (A)
 Molwärme 1104
 Oberfläche 1092f. (A)
 Gravitation 4f.
 Grenzflächen 572, 583 (A), 619
 -adsorption 599f.
 GIBBSsche 583f. (A)
 -arbeit 575 (A)
 -energie 584
 -entropie 584
 -katalyse 601f.
 -phase 584
 -prozesse, nichtkatalysierte 487f.
 -spannung 573, 578, 593
 dynamische Eigenschaften 592f.
 Thermodynamik 583f.
 von Lösungen 581f.
 Grenzviskositätszahlen, Proteine 1175 (A)
 GROTHUSS-Mechanismus 529
 GROTHUSSsche Theorie 512
 Grundbaustein 1144
 Grundelektrolyt 666
 Grundmol 1144
 Grundschiwingung 737, 799, 909, 939
 Grundschiwingungsfrequenz 737, 826
 Grundzustand 761
 Gruppe 870
 chromophore 939
 Gruppenfrequenz, charakteristische 940
 Gruppentheorie 867
 Gummi,
 elektronenmikroskopische Aufnahmen 1176 (A)
 Molekelketten 1175 (A)
 Gummielastizität 1174ff.
 H, Polarisierbarkeit 834
 H₂-Linie, Feinstruktur 772 (A)
 H⁺
 Beweglichkeit 530 (A)
 Entropie 644
 H/H₂-Austauschreaktion, Energiefläche 460ff.
 H₂, Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen 811
 Dissoziation (Sensibilisierung) 410
 Elektronendichte 811
 HEITLER-LONDON-Potentialkurve 815
 kovalente Bindung 807ff.
 Löslichkeit in H₂O 283
 Molekelorbitale 814, 819, 821
 Potentialkurve 807, 815 (A)
 H₂⁺ 800ff., 820
 elliptische Koordinaten 801 (A)
 Variationstheorie 803ff.
 H₂/D₂-(H/D₂⁻, D/H₂⁻, H/H₂⁻, D/D₂⁻)
 Austauschreaktionen 457ff.
 HAGEN-POISEUILLESches Gesetz 1132
 Halbleiter 1081f.
 Dotierung 1082f.
 Halbstenpotential 667, 669
 Halbwertszeit 393f. (A)
 Halbzelle 624, 629
 Halbzellen-EMK 638
 Halogenwasserstoffe, molare Polarisierbarkeit 838 (A)
 Hamiltonoperator 718, 732, 773
 HAMPSON-LINDE-Prozeß 121f. (A)
 harmonischer Oszillator s. Oszillator
 HARTREE
 Atomeinheit der Energie 706
 Elektronenverteilung im Argonatombau 789 (A)
 -Fock-Methode 788, 847
 -Funktion 783
 Häufigkeitsfaktor 445
 Reaktionen in Lsg. 484
 Hauptquantenzahl 702, 753, 757
 Hauptsätze der Thermodynamik
 nullter Hauptsatz 14

1. Hauptsatz 41, 45, 46, 55
 Konsequenzen 64
 II. Hauptsatz 84, 88ff.
 Kombination von I. u. II. Hs. 95
 III. Hauptsatz 125ff., 225, 346f., 632
 H-Brücke 864ff.
 IR-Absorption 853
 HCl,
 Dipolmoment 838, 840 (A)
 Grundswingungsbande 912 (A)
 Standardentropie nach dem III. HS 129
 He
 Aufspaltung eines angeregten Zustandes 777 (A)
 Koordinaten 782 (A)
 Löslichkeit in H_2O 283
 ortho- und para- 774f.
 Phasendiagramm 254
 Spektrum 774ff.
 superfluides 126, 254
 Termschema 775 (A), 777 (A)
 Umwandlung 2. Art 253ff.
 Verflüssigung 122
 Wellenfunktion 785
 He_2^+ 820
 heatburst calorimetry 71
 Hebelregel 288
 HeH^+ 826
 HEISENBERGSche Unschärferelation 206, 714f. (A)
 HEITLER-LONDON-Funktion 812f., 814f.
 Helium s. He
 Helix 1143f., 1149 (A)
 α -Helix des Keratins 1150 (A)
 HELMHOLTZsche Funktion 107, 228, 1122
 Hemmung, enzymatische 493, 502f.
 antikompetitive 503
 gemischte 503
 irreversible 502
 kompetitive 502
 nichtkompetitive 502f.
 reversible 502
 HENRYsches Gesetz 283, 359
 HERMANN-MAUGUIN-Symbole 1033
 HERMITE-Operator 731, 734f.
 HERMITESche Polynome 742
 HESSscher Satz 64, 82
 heterogene Systeme 487f.
 Katalyse 601
 Kinetik 488, 491
 n-Hexan/Nitrobenzol 305
 HF_2^- 864
 Hg, Röntgenbeugungsdiagramm 1110
 H—H-Kopplung vicinale 1018 (T)
 HI, Bildungsgeschwindigkeit 446
 HINSHELWOODSche Theorie
 ^1HMR -Spektrum 1022
 HO^- , Beweglichkeit 530 (A)
 H_2O , Bindungswinkel 842f., 845
 Kristallstruktur 1071 (A)
 Molekelorbital 842f. (A)
 $\text{H}_2\text{O}(l)$, Verdampfungsenthalpie 253 (A)
 Verteilungsfunktionen 1112 (A)
 H_3O^+ 531
 H_9O_4^+ 531
 Hochdruck 263, 375
 Hochfrequenzspektroskopie 1000
 Hohlraumstrahlung 690f.
 Hohlraumzentren 1113
 Hologramm 1054
 Homogenkatalyse 494f.
 homonukleare, zweiatomige Molekeln,
 Eigenschaften 825 (T)
 HOOKEsches Gesetz 6, 1131
 HUNDSche Regel 860
 HUYGENSSche Beugungsanordnung 688
 Hybridisierung
 von Orbitalen 843f. (T)
 Hybridorbitale 842, 844f.
 Richtungseigenschaften 845 (A)
 SF_6 846
 Hydratationsenergie, freie 523
 Hydratationszahl 524
 Hydrogenfluoride 864f.
 Hydrolasen 497
 Hydrolyse von Salzen
 Pufferlösungen 519
 Hydrolysenkonstante 520
 hydrostatischer Druck 12 (A)
 Hydroxidion, Beweglichkeit 529f.
 Hydroxidradikale 415
 Hydroxonium-Ion 530
 Hyperfeinstruktur 999, 1001, 1003
 I_3^- , Molekelorbitale 863 (A)
 Identität 868
 Identitätsperiode 1144, 1147, 1186
 Ikosaeder 876f. (A)

- ILKOVIČ-Gleichung 668
- Impuls 4
- Inaktivierung 418
- Indikatordiagramm 37f. (A), 85
- Indizes, MILLERSche 1029f.
- Induktion, magnetische 981f.
- Induktionseffekt 1121
- Induktionskonstante 756, 982
- Induktivismus 2
- Induzierte Abschirmung 1007
- Influenzkonstante 982
- Information 197, 200f.
- Infrarot, fernes 896f.
- Inhibierung (s. a. Hemmung)
 - biochemischer Reaktionen 502
 - von Kettenreaktionen 408
- inkongruentes Schmelzen 313
- innere Rotationen 907
- innere Umwandlung 953
- Insulin 1150, 1187
- Integral, Coulombsches 806
- Intensität
 - von Strahlung 892
- intensive Größen 13, 242, 246, 273
- Interdiffusionskoeffizient 189
- Interferenz 688ff.
- intersystem crossing 953
- Inversion 869
 - der Saccharose 567
- Inversionspunkt 120
- Inversionstemperatur 55, 122
- Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht 337, 392, 397ff., 410, 446 (A)
 - Kette 399f., 410
 - Reaktion, Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten 398 (T)
- Iodwasserstoff-Bildungsgeschwindigkeit 446
- Ionen
 - Aktivitäten 535f.
 - Assoziation 556f., 558 (A), 560 (A)
 - wäßrige MgSO_4 -Lösungen 559 (T)
 - Assoziationstheorie 557
 - Beweglichkeiten 524f., 529f.
 - beziehungen 798, 1067
 - bindung 798, 1067
 - Entropie und Enthalpie 642
 - kettenpolymerisationen 418f.
 - konzentrationen,
 - an Zellmembranen 655 (T)
 - kristalle 1093f.
 - Gitterenergie 1096f.
 - Radien 524, 1094 (T), 1096
 - Radius, effektiver 523
 - Reaktionen,
 - Kinetik 562f.
 - Salzeffekt 564
 - Solvatisierung 522
 - Standardentropien 642f.
 - stärke 538, 548, 553, 565f. (A)
 - Überführungszahlen 524
 - wanderung, unabhängige 515
 - wolke 546, 549, 555f. (A), 654
- Ionisationsdichte 972 (T)
- Ionisierungsenergie 705, 1084
 - Atome 706 (T)
 - Dotierelemente 1084 (T)
 - Hauptgruppenelemente 707 (A)
- irreduzible Darstellung 925ff.
- irreversible
 - Thermodynamik 436
 - Wärmeleitung 437
- Irrflug 1152 (A)
- IR-Spektroskopie, angewandte 939ff.
- IR-Spektrum chemisorbierter Gase 597 (A)
- isenthalpische Drosselung 54 (A)
- ISINGSches Gittermodell 261f.
 - eindimensional 321
- Isobare 21f.
- Isochore 21f.
- Isolatoren 1081
- Isomerasen 497
- isopiestic Methode 363
- Isotaxie 1147
- Isothermen 20, 29 (CO_2 , A)
- isotherme Vorgänge 47
- Isotopeneffekt 905
- JAHN-TELLER-Effekt 861
- JAMES-COOLIDGE-Funktion 810
- JOULE, Definition 36
- JOULESches Experiment 52f.
- JOULE-THOMSONSches Experiment 53f.
- JOULE-THOMSON-Inversionstemperatur 55, 122
- JOULE-THOMSON-Koeffizient 55ff., 55 (A), 121
- Kalorie, Definition 36
- Kalorimetrie 67

- kalorische Daten, Elemente und Verbindungen 1118 (T)
- kanonische Gesamtheit 209 (A), 219
- Kapillaraktivität 581
- Kapillaraszension 577 (A)
- Kapillareffekte 576
- Elektro- 611
 - mechanische Arbeit 575
- Kapillarelektrometer 611 (A)
- Kapillarinaktivität 581
- Kapillarsystem 575
- KARPLUS-Kurve 1017
- Katalysator 493
- Katalyse 493 ff., 495
- enzymatische 496
 - heterogene Grenzflächen 601
 - homogene 494
 - Säure-Base 567 ff., 569 ff.
- katalytische Konstanten
- Säuren, 567, 568 (T), 570
- Kathode 620
- Kautschuk 1142
- KCl, Kristallstruktur 1043 ff., 1049
- Röntgenbeugungsdiagramm 1044 (A)
- Keimbildung 580
- Kelvin 18
- α -Keratin 1150 (A)
- Kern
- abstände 800, 826, 934
 - Bestimmung aus Rotationsspektren 899 f.
 - Dipolmoment, magnetisches 987, 988 (T), 990
 - eigenschaften und Resonanzfrequenz 991
 - magnetische Relaxation 996 ff.
 - magnetisierung im Resonanzfall 993 f. (A)
 - Magneton 988
 - Moment, magnetisches 990
 - Quadrupolmoment, elektrisches 987, 990
 - Resonanzfrequenzen 990 f. (T)
 - spektroskopie 998, 1004 - Spin 986 ff.
 - Spinquantenzahl 988
 - Spinresonanz 991
 - Frequenzen 990
 - hochauflösend 1004
 - Meßanordnung 994 (A) - Resonanzlinie 995 (A)
- Kerne, äquivalente 1011, 1012
- Kettenlänge, kinetische 408
- Kettenreaktionen
- degeneriert verzweigte 415
 - mit niedermolekularen Produkten 407
 - mit makromolekularen Produkten 418
 - photochemisch ausgelöste 849, 957 f.
 - strahlenchemisch ausgelöste 978 f.
 - unverzweigte 414
 - verzweigte 415
- Kettenverzweigung 414 ff.
- Kinetik von Atomreaktionen durch ESR 459 (A)
- chemische 377 ff.
 - Elektroden- 660 f., 662
 - elektrochemische 660 ff.
 - enzymatische Reaktionen 497
 - heterogene Systeme 491, 494
 - Ionenreaktionen 562 ff.
 - Methoden 379
- kinetische Theorie 131 ff.
- der Gasviskosität 183 (A)
 - der Wärme 134
- KINGDON-LANGMUIR-Oberflächenionisationsdetektor 476
- KIRCHHOFFScher Satz 75
- Klystron 1002
- Knallgas, Kettenreaktion 414 ff.
- Knallgasreaktionen 330
- Knallgaszelle 675
- Knäuel, statistisches 1153, 1173
- Knäuelvolumen 1173
- Knoten 686, 723
- Koeffizient
- direkter 440
 - EINSTEINScher 916
 - osmotischer 362
 - phänomenologischer 440
- Kohäsionskräfte 52, 147, 278, 1108
- in Flüssigkeiten 1108, 1117 ff.
- Kohlendioxid,
- Schwingungsspektrum 914 ff.
- Kohlenmonoxid, Energieniveaus 887
- Standardentropie nach dem III. HS. 129
- Kohlenstoff, Phasendiagramm 265
- Kohlenwasserstoffe,
- Chlorierung 958
- kolligative Eigenschaften 1155
- Kolloide 1136 ff., 1137 (T)
- Kombinationsschwingungen 915
- Kommutativgesetz 871

- Kompensationsschaltung, POGGENDORFSche 626 (A)
- Komplementarität 678, 818
- Komplexe
 aktivierte 385 f., 458, 464 ff., 467, 564
 mögliche Strukturen 467
 oktaedrische 859, 861 ff.
 quadratische 861, 864
- Komplexverbindungen 858 f.
- Komponente 239 ff.
- Kompressibilität 22, 23 (A), 308, 1100, 1130
- Kompressibilitätsfaktor 24 ff., 24 (A), 26 (A)
- Kompression,
 adiabatisch 418
 adiabatisch-reversibel 86, 92
 isotherm-reversibel 86, 92
- Kondensationstemperatur,
 Abhängigkeit von der Zusammensetzung 287 f.
- Kondensationsvorgang 260
- Konfiguration 1146 ff., 1147
 meso 1020
 racemisch 1020
- Konfigurationsintegral 320
 -wechselwirkung 789, 810
- konfigurative Sequenzen 1020 (A)
- Konformation 1146 ff., 1147
 Polymerkette 1152
- Konformere 906
- konjugierte Paare 520
- Konsekutivreaktionen 403 ff., 405 (A)
- Konstante, kryoskopische 294, 537
 katalytische (von Säuren) 567, 570
- Konstanten, physikalische 1190
- Kontaktzeit 431
- Kontinuum 721
- Kontinuumstheorie 677
- Konturkarte 462 ff.
- Konventionalismus 2
- Konventionen, elektrochemische 625
- Konzentrationskette, überführungsfreie 646
- Konzentrationsmaße 269 ff.
 Überspannung 663 f.
- Konzentrationsprofile für die Diffusion 192 (T)
- Konzentrationszellen 635, 645 ff.
 Elektroden- 645 f.
 Elektrolyt- 645 f.
- Koordinaten
 elliptische 801 f.
 generalisierte 1123
 innere 920
 kartesische 5, 753 f., 877
 Normal- 924
 Polar- 151, 152, 751, 755
- Koordinationskomplex 858
- Koordinationszahl 1094
 mittlere 1111
- Kopf-Schwanz-Anordnung 1146
- Kopplung, elektrische 946 f.
- Kopplungskonstante 921, 1002
- Körper, ideal schwarzer 690 f.
- Korrelationsdiagramm 823 f. (A)
- Korrelationsenergie 785, 790
- Korrespondenzprinzip 743
- korrespondierende Zustände 24
- Kraft 4 f., 8
 elektromotorische 625 ff.
 generalisierte 441
 Abstoßungs- 148
- Kräfte
 und Flüsse bei irreversiblen Vorgängen 441 (T)
- LENNARD-JONES-Potentiale 186
- VAN-DER-WAALSSche 1067, 1120 f.
 zwischenmolekulare 185, 1107, 1120 ff., 1122
- Kraftkonstante 6, 169 f., 679 f., 737, 920
- Kraftlinien 542 f. (A)
- Kreisel, symmetrischer 901 f. (A)
- Kreisprozeß 8, 46, 90
 allgemeiner 93 (A)
- BORN-HABERScher 1096 f., 1100 f.
- CARNOTScher 85, 90
- irreversibler 96, 103 (A)
- reversibler 86, 94, 96 f.
- Kristall
 -achse 1028 (A)
 -bindung 1066
 -ebenen 1028 ff.
 -energie 1098 ff.
 -feldmodell 859
 -gitter 1032 ff. (A)
 -habitus 1027
- HAÜYSches Modell 1026
- klassen 1033
- strukturen 1026 (A)
- BeO 1094

- Bestimmung 1053ff.
- Metalle 1066 (T)
- Typ KA, Modelle 1094 (A)
- Typ KA₂, Modelle 1095 (A)
- CdI₂ 1096
- CsCl 1094
- Fluorit CaF₂ 1095
- FOURIER-Synthese 1058ff.
- KCl 1043
- NaCl 1043, 1094
- ZnS 1068f.
- systeme 1029f. (T), 1033
- Kristalle 1025ff.
- DEBYESches Modell 1103ff.
- Defekte 1085, 1087
- flüssige 1113ff., 1114 (A), 1115 (A)
- Form 1025
- rotierende 1052
- statistische Thermodynamik 1101
- Strukturamplitude 1057
- Symmetrieeigenschaften 1031
- Wachstum 1025
- Zustandssumme 1102
- Kristallinität bei Polymeren 1180ff.
- Kristallisation, fraktionierte 315
- Kristallographie
 - I. Hauptsatz 1024
 - durch Röntgenbeugung 1036
- kristallographische Wiederholungseinheit 1144, 1186
- kritische Daten 25 (T)
- kritischer Bereich 25, 28f.
- kryoskopische Konstante 294, 537
- Kugelfunktionen 748f.
- Kugeloberfläche
 - harmonische Schwingungen 748 (T)
- Kugelpackungen, dichteste 1064ff., 1065 (A)
- Kühlmaschine 91
- λ -Kurve 254
- Kurvenintegral 7
- Ladungsvorzeichen 628f.
- LAGRANGE-Multiplikatoren 210
- LAGUERRE-Polynome 752
- Lambda-Kurve 254f.
- LAMBERT-BEERSches Gesetz 889
- Lamellenstruktur (Polymere) 1182f. (A)
- laminare Schicht 488
- Längeneinheit, atomare 706
- LANGVIN-Funktion 837 (A)
- LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme 491, 597f. (A), 610
- LANGMUIR-Waage 587
- LAPLACE
 - Gleichung 545
 - Operator 545f., 735, 751, 782
- Larmorfrequenz 759, 989
- Laser 916f. (A)
- LAUE-Diagramm 1036
- LAUE-Gleichung 1040
- Laufzahl 329, 378f., 442
- LCAO 820
- Leben 433
- Leberzellen 496
- LE CHATELIER und BRAUN, Prinzip 345
- Leerstellen 1128
- LEGENDRE
 - Polynome 747
 - Transformationen 111
- Leiter, metallische 1081
- Leitfähigkeit
 - Äquivalent- 512ff., 525, 528
 - elektrolytische 441, 510ff., 560ff.
 - Messung 510ff.
 - quartäre Ammoniumbasen 558f.
 - spezifische 524
 - starke Elektrolyte 554ff.
 - Tetraisoamylammoniumnitrat 560 (A)
 - Theorie 554ff.
 - Viskositätseffekt 555
 - thermische 182, 187f.
- Leitfähigkeitsbänder 1072, 1078
- Leitfähigkeitswasser 512
- Leitung, saltatorische 659
- Leitungselektronen 1081
- LENNARD-JONES-Potential 149f. (A), 450, 1120
- LET 969 (A)
- Leuchtelektronen 780
- Li, Termschema 780f. (A)
- Li₂, Elektronendichte (Konturlinien) 822 (A)
 - Orbitale 820f.
- Lichtabsorption
 - Gesetze 888f.
 - Quantenmechanik 890ff.
- Lichtdetektoren 890
- Lichtdurchlässigkeit 890
- Lichtstreuung
 - Cellulosenitratlösung 1162

- Makromolekeln 1158, 1159f., 1163
- RAYLEIGHsches Gesetz 1158
- Tabakmosaikvirus 1162 (A)
- Ligandenfeld
 - Energieniveaus der d-Orbitale 862 (A)
 - oktaedrischer Komplex 860 (A)
 - Stabilisierungsenergie 859
 - Theorie 858 ff.
- Ligasen 497
- LiH 827
 - Elektronendichten 827 (A)
 - relative Orbitalenergien 827 (A)
- Li₂-Molekel 822
- LINDEMANN-Effekt 411, 478
- LINDEMANN-HINSHAWsches Theorie 483
- LINDEMANNsche Theorie 478
- linearer Energietransfer 969 (A)
- Linearkolloide 1136
- Linearkombination von Atomorbitalen 821
- LINWEAVER-BURK-Darstellung 501 (A)
- Lithium s. Li
- Löcherleitung 1081 f.
- Löchermodell (Flüssigkeiten) 1128 f.
- lokales Gleichgewicht, Postulat 436
- LONDONSche Kräfte 148, 789, 961, 1121 f.
- LOSCHMIDTsche Zahl 134
- θ -Lösemittel 1173
- Löslichkeit,
 - Gase, in H₂O 283 (A), 286 f.
 - Naphthalin in Benzol 294 (A)
 - Temperaturabhängigkeit und ΔH_f 292
- Löslichkeitskonstante 521
- Löslichkeitskurve 291
- Löslichkeitsprodukt 521, 642
- Lösungen 269 ... 323, 581 ff.
 - feste 314
 - flüssige 292 f.
 - ideale 278 ff., 281
 - konjugierte 304
 - Oberflächenspannung 581
 - reale 300 ff., 302 f. (A), 307, 323
 - reguläre 307, 322
 - Thermodynamik 291, 307
 - von Makromolekeln 1151 ff.
 - Überschußfunktionen 309 (T)
 - Zusammensetzung 270 (T)
- Lösungsenthalpie 72 f. (A, T), 274
- Lösungsentropie 274
- Lösungviskosität, Nomenklatur 1170 (T)
- Lösungswärmen 71
- Luft, Verflüssigung 121
- Lumineszenz 955 ff.
- LUMMER-PRINGSHEIM-Verteilung 690
- Lyasen 497
- Lysozymiodid, Röntgenbeugungsdiagramm 1053 (A)
- MADELUNG-Konstante 1098 f. (T)
- magnetische
 - Äquivalenz 1012 (A)
 - Feldstärke 39, 981 f.
 - Resonanz 991 f.
 - Resonanzspektroskopie 998 ff.
- magnetisches
 - Feld, Elektron 757 (A)
 - Moment 756, 990, 1012
- Magnetisierung 980, 992
- Magnetisierungsvektor, Bahn 995 (A)
- Magnetismus 980
- Magneton, BOHRSches 757, 985
- magnetogyrisches Verhältnis 756, 767, 985
- Makromolekeln 1144 ff.
 - Kristallinität 1180 ff.
 - Lichtstreuung 1159
 - in Lösung 1151 ff.
 - Sedimentation 1163 ff.
- Makromolekularchemie, Geschichte 1141
- Makrozustand 197, 207 f.
- MARANGONI-Effekt 593 (A)
- MARK-HOUWINK-Gleichung 1173
- Maschine, zyklisch arbeitende 88
- Masse, reduzierte 169, 175
 - Energieäquivalenz 46
- Massenmittel 1154, 1156, 1167
- Massenschwerpunkt 167 f.
- Massenwirkungsgesetz 326, 400
 - Gasreaktionen 334
 - Lösungen 364
 - mit Konzentrationen 336
 - nach GULDBERG u. WAAGE 327 f.
 - thermodynamische Ableitung (für Gase) 336
- Maßsystem
 - GAUSZsches 982
 - internationales 1188
- Materiewellen 708 f., 710 (T), 717
- Matrix 879 f.
- Matrixelement des Übergangsmoments 892

- Matrizenmechanik 717
 MAXWELL-BOLTZMANNsche Verteilung 451, 473
 MAXWELLSche Beziehungen 112f.
 MAXWELLSches Verteilungsgesetz 154f., 164f., 690
M-Diskontinuität 268
 Mechanik 4
 Chemie und 817ff.
 Gleichgewicht 9 (*A*)
 statistische 194 ... 237
 von Lösungen 318
 der Adsorption 604
 Mehrstufenreaktionen 377
 Homogenkinetik 377
 Heterogenkinetik 377
 Membran 285, 592
 für Na^+ und K^+ -Ionen
 Durchlässigkeit 659
 -gleichgewicht 647f., 649f.
 nichtosmotisches 647f.
 osmotisches 649f.
 Oberflächenspannung 592
 -potential 651
 PLANCKSches Modell 652 (*A*)
 semipermeable 649 (*A*)
 stationäre Zustände 651
 von Nervenzellen 285, 648
 MENSCHUTKIN-Reaktion 485
 mesomorphe Phase 1113
 Metalle
 Bändermodell 1076ff.
 Elektronengasttheorie 1072f.
 Gitterenergie 1075ff.
 Kohäsionsenergie 1075
 Kristallstrukturen 1066
 Quantenstatistik 1073
 Metallelektroden 632
 Metall-Metalloxid-Elektroden 634
 Methan 77f., 817, 844
 Methinresonanzen 1016 (*A*)
 Methylchlorid 873, 902
 2-Methylpropanol-1/Propanol-2.
 Dampfdruck 287f.
 Siede- und Kondensationskurve 289f.
 Mg, Oxidation 329
 MgSO_4 , Ionenassoziation 559
 Leitfähigkeit 560
 Micellbildungskonzentration,
 kritische 1138
 Micellen 582, 1138
 MICHAELIS-MENTEN-Gleichung 499f. (*A*)
 MICHAELIS-MENTEN Konstante 499f. (*T*)
 mikrokanonische Gesamtheit 208 (*A*)
 Mikroschliff
 Al—Fe-Legierung 313 (*A*)
 Pb—Sb-Legierung 311 (*A*)
 Mikroparakristall 1185
 mikroskopische Reversibilität 399, 440
 Mikrowellenspektrometer 904
 Mikrowellenspektroskopie 903ff.
 Mikrozustand 197, 707f.
 MILLERSche Indizes 1028 (*A*)
 Mischbarkeit, partielle 304
 Mischkristalle 314
 Mischung
 azeotropische 303
 ideale 323
 kritische Zusammensetzung 304
 Phasentrennung (Mischungslücke) 306
 Mischungsenergie, freie 319, 322
 Mischungsenthalpie 282, 307
 freie 306
 Mischungsentropie 282, 307
 Mischungslücke 305 (*A*), 306f.
 Mischungstemperatur
 kritische 306
 Mittellinie, Satz der geraden 1129
 Mittelwertstheorem 157
 mittlere Geschwindigkeit von Gasmolekeln
 144 (*T*)
 MnO , magnetische Struktur 1063 (*A*)
 MnO_4^- , Reduktion durch Oxalsäure 379, 495
 Modell
 DEBYESches (Kristalle) 1103ff.
 EINSTEINSches (Kristalle) 1101
 PLANCKSches (Membranpotentiale) 652
 starrer Kugeln 447
 MOHOROVICIC-Diskontinuität 268
 Mol 18, 1189
 Molalität 270
MO-LCAO 809, 816, 821
 heteronukleare Molekeln 826
 homonukleare Molekeln 825f.
 -Näherung 809
 polyatomige Molekeln 829
 Molekelbahnen 449
 Molekeldurchmesser 186 (*T*)
 Molekeleigenschaften 934 (*T*)

- Molekelgeschwindigkeiten 143, 166 (A)
 experimentelle Bestimmung 166f.
 mittlere 165
 skalare 143f.
 vektorielle 150ff.
 Verteilung 154ff.
 Molekelkristalle 1067
 Molekeln 135
 Covolumen 146
 Durchmesser 174, 176, 185f.
 Eigenvolumen 146
 Geschwindigkeiten 143, 164 (A), 166 (A)
 Konstanten aus spektroskopischen Daten 934f.
 quantenmechanische Behandlung 841
 Stöße 174
 Symmetrie 924
 Molekeln, zweiatomige
 Bindungsabstände 853
 Elektronenenergien 825
 heteronukleare 826ff.
 homonukleare, Eigenschaften 826
 Rotationsschwingungsspektren 911
 Wechselwirkung mit Oberfläche 610 (A)
 Molekelorbitale 809, 819ff.
 Benzol 854f.
 Bildung aus den Orbitalen der getrennten Atome 824 (A)
 delokalisierte 854f.
 in Elektronenüberschußverbindungen 863
 hetero-binukleare Molekeln 826
 homo-binukleare Molekeln 819
 Hybridorbitale 843f., 846
 in Ligandenfeldern 862
 lokalisierte 842
 zweiatomige Molekeln 819
 Molekelspektren 886 (T)
 elektromagnetische Strahlung, Bereich 886
 Molekelspektroskopie 884ff.
 Molekelstöße 175 (A)
 Molekelstruktur 839f.
 Molekelsymmetrie
 und Normalschwingungen 924ff.
 Molekulardynamik 1126f. (A)
 Molekulargewicht s. Molmasse
 Molekularstrahlen 166, 448ff., 475ff.
 Apparatur 475 (A)
 Reaktionen 475ff.
 monoenergetische 451
 Molenbruch 269
 Molmasse
 Ebullioskopie 295
 Kryoskopie 294
 mittlere (Polymere) 1145, 1154f., 1155
 osmotischer Druck 296f.
 Verteilungen 1156 (A)
 aus Zustandsgleichung 20f.
 Molpolarisation 835
 Molrefraktion 186
 Molvolumen 19, 133, 271ff.
 Gase 134 (T)
 mittleres 275
 partiell 271ff., 275, 299
 Molwärmen 51, 74f., 76 (T), 173 (T)
 Definition 51f.
 Festkörper 1102, 1104 (A)
 Gase 76 (T), 173
 Gleichgewichtskonstanten aus 346
 Temperaturabhängigkeit 74f., 1102f.
 Molzahl, Bestimmung 20
 Moment
 magnetisches 756, 987, 989, 992
 und Drehimpuls 756ff.
 MO-Methode
 Vergleich mit der VB-Methode 816f.
 Monomereinheit 1144
 Monte-Carlo-Methoden,
 chemische Dynamik 473ff., 474 (A), 1125
 MORSE-FRAZER-Zelle 297
 MORSE-Funktion 913
 Multiplikationstafel 870
 Multiplizität 749, 775, 780, 814

 N₂, Adsorption 594f.
 aktivierte Chemisorption 604
 Löslichkeit in H₂O 283
 Orbitale 824
 Ramanspektrum 933 (A)
 Verteilung der absoluten Molekelgeschwindigkeiten 164 (A)
 Na, Bändermodell 1076f. (A)
 Energieniveaus 1076 (A)
 potentielle Energie 799
 Na₂, Dissoziation 350
 Grundschwingungsfrequenz 350
 NaCl, Gitterenergie 1096, 1101
 Kristallstruktur
 Molekeln 798

- potentielle Energie 799 (A)
- Röntgenbeugungsdiagramm 1044 (A)
- Symmetrieelemente 1034
- Naphthalin, Löslichkeit in versch. Löse-
mitteln 293
- Naphthalin/Benzol, Schmelzdiagramm 292
- Natrium, s. Na
- Natriumpumpe 367
- Nebenquantenzahl 758, 767
- Negentropie 201
- Neginformation 201
- nematischer Zustand 1115
- NERNSTsche Diffusionsschicht 489 (A), 663
- NERNSTsche Gleichung 635
- NERNSTsches Gleichgewichtspotential 657
- NERNSTsches Wärmetheorem 126
- Nervengas 505
- Nervenleitung 562, 657
- Nervenmembran 285, 562
- Nervenreiz, Fortpflanzung 659 (A)
- Nervenstrang 659
- Nervenzellen 367, 648
 - Membranen 4, 648
- Netzebenen 1028 f., 1046
- Netzebenenabstände 1046 (A)
- Neuronen (Nervenzellen) 367
- Neurotubuli 659
- Neutron 988
- Neutronenbeugung 1063
- NH_2NO_2 , Hydrolyse 570
- Nichtmetallelektroden 633
- nichtstöchiometrische Verbindungen 1084 f.
- Nicotinsäureamid 962
 - Adenin-Dinucleotidphosphat (NADP)
962
- Nicotin/Wasser
 - TX-Diagramm 305
- NiO, Reduktion mit CO 375
- Nitramid, Hydrolyse 570 f. (A)
- NMR-Spektrometer 993 f., 1005 (A)
- NMR-Spektroskopie 998
 - Austauschphänomene 1017
- NMR-Spektroskopie, Teilgebiete 1004 (T)
- NO, Oxidation 421
 - Oxidation mit O_3 386 f.
- NO_2 , N_2O_4 955
 - Absorptionsspektren 956
 - Dissoziation 340, 365 (T), 373
- N_2O_5 , Zerfall 389 f. (A), 483
- Normal- (s. a. Standard-)
 - affinität 336
 - element 626 f. (A)
 - entropien III. HS (Tab.) 128
 - koordinaten
 - potential 637 f.
 - Standard-Elektrodenpotentiale 637 f., 639
 - schwingungen 172, 918 ff., 924
 - dreiatomige Molekeln 172 (A)
 - XYZ₂-Molekeln 925 (A)
 - spannung 635
 - wasserstoffelektrode 638
- Normierungsfaktor 742
- Nullpunkt, absoluter Annäherung 120 ... 125
- Nullpunktsenergie 716, 741, 744
- Nullpunktsentropie 120, 124, 126
- Nullzweig 743
- Nylon 1143
- O_2 , Chemisorption 596 f.
 - Elektronenzustände 936 f.
 - Grundzustand 935
 - HENRYsche Konstante 285
 - Löslichkeit in H_2O 283, 285
 - Orbitale 825
 - potentielle Energie 936 (A)
 - Ramanspektrum 932 (A)
- O_3 , Zerfall 388
- Oberflächen (s. a. Grenzflächen) 587
 - adsorption 599
 - arbeit 575
 - druck 587 f., 589 f. (A)
 - dynamische Eigenschaften 592 f.
 - energien 596
 - filme 587, 590, 591
 - Struktur 591
 - Orientierung organischer Molekeln 591 (A)
 - potential 622
 - spannung 572, 578, 581 f. (A), 586 (T), 592
 - dynamische 593
 - von Lösungen 581 f.
 - Oberflächenadsorption 586 (T)
 - spezifische 595
- Obertöne 915
- OCS
 - Kernabstände 901
 - Termschema 905
 - Trägheitsmoment 897
- Octansäure, IR-Absorptionsspektren 944 (A)

- OH^- , Beweglichkeit 530 (A)
 OHMSches Gesetz 510, 560
 Oktaeder 875 (A)
 oktaedrische Komplexe 861 f. (T)
 Oligodendrozyten 659
 one-fluid-theory 507
 ONSAGERSche Beziehung 618
 ONSAGERSche Methode 439 ff.
 ONSAGERSche Reziprozitätsbeziehung 443
 Opaleszenz, kritische 304
 Operanden 722
 Operator 236, 545 f., 722 ff.
 Drehimpuls- 754 f.
 HAMILTON 236, 718, 732 ff., 773
 HERMITE 731, 734, 735 f.
 LAPLACE 545 f., 735, 751, 755, 782
 quantenmechanischer 732
 Orbital (s. a. Molekel) 762 ff., 803
 antibindendes 820 f.
 Atomorbitale 765
 Energieniveaus 792
 Linearkombination 809
 bindendes 820 f.
 Wasserstoffionen 752, 762 f., 765
 Ordnung-Unordnung 198, 1108
 Ordnungen der Interferenz 688
 Ordnungszustände
 Flüssigkeiten 1108 f.
 Polymere 1180 ff.
 Organellen 963
 Organismen, Strahlungsempfindlichkeit 977
 Orientierungspolarisation 832
 Orientierungsquantenzahl 989
 Orthohelium 774
 osmotischer Druck 296 f., 299
 Dampfdruck 299 ff.
 Elektrolyte 515
 Koeffizient 362
 Polymerlösungen 1156 ff.
 Saccharoselösungen 298 (T)
 Zellen 297 (A)
 OSTWALDSches Verdünnungsgesetz 516 f. (T)
 OSTWALDSches Viskosimeter 1132
 Oszillator
 anharmonischer 807
 harmonischer 169, 679 f., 736 ff., 741 f.,
 743 ff.
 Modell 679 (A)
 Potentialfunktion 741 (A)
 Thermodynamik 743 f., 745 (T)
 Wahrscheinlichkeitsdichte 743 (A)
 Wellenfunktion 741 f.
 Zustandssumme 743 ff.
 zweiatomiger 170 (A)
 Ozon, Zerfall 388
 Oxidoreduktasen 497

 Paare, konjugierte 520
 PANETHScher Versuch 412
 Parahelium 774
 Parakristall 1184 f. (A, T)
 Parakristallinität 1113, 1115
 Parallelreaktionen 406
 Paramagnetismus 983 ff.
 Kerne 988 f.
 para- (ortho-) Wasserstoff,
 Austauschreaktion 458
 Partialdrücke 33, 141, 280, 335, 336
 DALTONSches Gesetz 142
 partielle Mischbarkeit 304 f. (A)
 partielle molare Größen 271 ff.
 Bestimmung 275 ff.
 paucimolekulares Modell 592 (A)
 PAULINGSche Elektronegativitäten 830
 PAULISches Prinzip 770, 771, 814, 1076
 PAULI-Verbot 770
 Pb/Sb – Legierung 311 (A)
 PELTIER-Effekt 439
 Penetration 761
 Pentaden 1021
 Pepsin 497
 Peptide,
 Aktivitätskoeffizient 363
 thermodynamische Daten 368 (T)
 Periodensystem 790 ff., 791 (T)
 Peritektikum 312 (A), 314
 peritektischer Punkt 313
 Perlit 317 f. (A)
 Perlön 1143
 Permanganation, Reduktion durch Oxalsäure
 379, 495
 Permeabilität 982
 des Vakuums 756
 Permutation 213
 Perpetuum mobile
 1. Art 126
 2. Art 158

- PERRIN-FÖRSTERSche Energieübertragung
961 f., 963
- PERRINSche Methode 138, 1164
- Persistenz 1154
- PEFFER-Zelle 287, 296
- Phagozytose
- Phänomen, kooperatives 260
- Phasen 238
- beziehungen 1054
 - diagramm 262
 - CO₂ 248 ff.
 - C 265 (A)
 - Cu/Ni 314 (A)
 - Einkomponentensystem 248 ff.
 - ⁴He 254 (A)
 - H₂O 267 (A)
 - Phenol/Anilin 312 (A)
 - S 262 (A)
 - SiO₂/Al₂O₃ 312 (A)
 - System mit partieller Mischbarkeit
315 (A)
 - geschwindigkeit 682, 691
 - gesetz 246 ff.
 - gleichgewichte 238 ... 268
 - neue, Entstehung 580 f.
 - raum 236 f.
 - trennung 306 f.
 - umwandlungen 238, 257 ff., 260 (A)
 - statistische Theorie 257 ff.
- Phenol/Anilin, TX-Diagramm 312
- Philosophie 2
- Phlogiston 133
- Phosphoreszenz 952 f., 955
- Photochemie 948 ff., 951 (A)
- Photoeffekt, innerer 1082
- Photoelektronen 885
- photoelektrischer Effekt 694 ff., 695 (A)
- Photolyse 959 ff. (A)
- Photosensibilisierung 952
- Photosynthese 961 ff.
- p_H-Wert 519
- Physisorption 594, 596 (A)
- Pinozytose 594
- p_K-Wert 519
- PLANCK-EINSTEINSche Gleichung 701
- PLANCKSche Gleichungen 652 ff., 655
- PLANCKSches Modell
- Membranpotentiale 652
- PLANCKSches Strahlungsgesetz 693 f.
- PLANCKSches Wirkungsquantum 692
- plastische Deformation 1087
- POCKELS-Trog 588
- POGGENDORFSche Kompensationsschaltung
626
- POISSON-BOLTZMANN-Gleichung 546, 549
- POISSONSche Gleichung 545
- Polarisation
- dielektrische 831 ff., 832 (A)
 - Elektroden 661
 - induzierte 834 f.
 - magnetische 980
 - Magnetisierung 980
- Polarisierbarkeit 838, 929
- molare 835
 - molekulare 834 f., 838
- Polarität einer Elektrode 628
- experimentelle 638
- Polarkoordinaten, sphärische 151 (A), 751,
755
- Polarogramm 667 (A)
- Polarographie 664 ff., 666 (A)
- Polyaddition 1145
- polyatomige Molekeln
- quantenmechanische Behandlung 841 ff.
- Polybutadien 1146 f. (T)
- Polybuten 1148
- Polyether, aliphatische 1148
- Polyethylen,
- Einkristall 1182 (A)
 - Schmelzfilm 1183 (A)
 - Sphärolith 1183
- Polyisopren 1142, 1146
- Polyelektrolyte 1174
- Polykondensation 1145 f.
- Polymere 1116, 1144, 1180 ff.
- Faltung 1182
 - Kernresonanz 1017
 - Konfiguration 1017, 1146 ff.
 - Kristallinität 1180 ff.
 - Lamellenstruktur 1183
 - Molmasse 1154
 - natürliche 1141 f., 1146, 1150
 - optisch aktive 1147
 - osmotischer Druck 1156 ff.
 - Sedimentation 1164
 - Stereoisomerie 1147
 - Taxie 1149
 - Viskosität 1170

- Polymerhomologe 1145
- Polymerisation 418 ff., 1145
 - ionische 978 (A)
 - Kinetik 419, 1143
- Polymerisationsgrad 1145, 1154 f.
 - mittlerer 1145
 - Zahlenmittel 1156
- Polymerkette, rotierend 1152 (A)
- Polymerlösungen
 - osmotischer Druck 1156 ff.
- Polyethylmethacrylat,
 - IR-Spektrum 931
 - Lösung 1157 (A)
 - Ramanspektrum 931
 - Schwingungsspektrum 931
- Polymorphie 262
- Polynome 741, 747, 752
 - HERMITE 742, 747
 - LEGENDRE 747
- Poly- α -olefine
- Polyoxyethylen 1149
- Polyoxymethylen 1149 f.
 - Einkristall 1182 (A)
- Polypropylen 1148
 - Röntgenbeugung 1181 (A)
- Polyreaktionen 1144
- Polytetrafluorethylen, Röntgenbeugungsdiagramm 1186 f. (A)
- Polyvinylchlorid (PVC) 1020
 - ¹HMR-Spektrum 1022 (A)
 - konfigurative Sequenzen 1020
 - Mikrostruktur 1020 ff.
- Polyvinylpyridiniumsalze, quartäre 1174
- Postulat des lokalen Gleichgewichts 437 f.
- Potential 621
 - äußeres 621
 - Austritts- 623
 - chemisches 243 ff., 274, 292, 351, 531 f., 540
 - elektrisches 531 f.
 - elektrochemisches 622, 637
 - Elektroden- 620
 - elektrostatisches 624, 622 (A)
 - funktion 741
 - GALVANI- 622, 623
 - inneres 622
 - LENNARD-Jones 149, 186
 - thermodynamisches 112, 114 (T)
 - VOLTA- 621
- Potentialwall 460, 726 (A), 907
- potentielle Energie 460 ff., 908
 - Abhängigkeit vom Drehwinkel 909
 - harmonischer Oszillator 170 (A)
- Potentiometerschaltung 626
- Präzessionsbewegung 758 f.
- Präzessionskegel 985 (A), 989
- PRIGOGINE
 - Theorem 443
 - Theorie von Dissipationsvorgängen 434
- Primärprozesse, Absorption von UV-Photonen und α -Teilchen 966 (A)
- Prinzip
 - a-priori-Wahrscheinlichkeiten 208
 - Erhaltung der Energie 8 f.
 - mikroskopische Reversibilität 399, 440
 - von CLAUDIUS 89
 - von THOMSEN und BERTHELOT 83, 328
 - von LE CHATELIER und BRAUN 345
 - von THOMSON 88
 - Überlagerung 687
- Propagationskonstante 419
- Propylchlorid,
 - Mikrowellenspektrum 905 (A)
- Proteine, Biosynthese 371
 - Grenzviskositätszahl v. Lsg. 1154
 - Konformationsänderung 373
- Proteinmolekeln 1164, 1172
 - Abmessungen 1172 (A)
 - charakteristische Konstanten 1165 (T)
 - Sedimentation 1164
- Proton
 - katalyse 569
 - magnetisches Moment 988
 - Masse 705
 - resonanz 1006, 1009 (T), 1011 (A), 1014 (A), 1016 (A), 1019 (A)
 - solvatisiertes, Beweglichkeit 529 ff.
- Pseudoasymmetrie 1020
- Pufferlösungen 520 f.
 - Hydrolyse von Salzen 519 ff.
- Pulsradiolyse 389, 421 ff., 427 f. (A)
- Pulvermethode, röntgenographische 1051
- Pumpen, optisches 916
- Punkt
 - eutektischer 292, 310
 - eutektoider 317
 - isoelektrischer 368
 - isopiesterischer 363
 - peritektischer 313

- regulärer 738
- singulärer 258, 738
- Punktdefekte 1085 ff. (A)
- Punktgruppe 872 ff., 927, 1034
 - C_{3v} , Charaktertafel 882 (T)
 - Symmetrieelemente 873, 882 (A)
 - molekulare 272 ff.
 - symmetrieoperation 868
- Punktladung und Feldstärke 542 (A)
- PV-Diagramm, reversible Expansionen 59 (A)
- PVC, Protonenresonanzspektrum 1022 (A)
- PVT-Beziehungen 20
- PVT-Fläche 21, 23, 248 f. (A)
 - ideales Gas 21 (A)
 - Wasser 267 (A)
- Pyramide 877, 880 (A)
- Pyrit 1034
- Pyroelektrizität 1034
- Pyrophyllit 265
- Quadratwurzelgesetz
 - KOHLRAUSCHSches 512 f., 514 (A), 518
 - KUHNSches 1152
 - der Polymerisation 420
- Quantenaktivierung, Prinzip 950 f.
- Quantenausbeute 951, 959, 963
- Quantenmechanik 678, 717, 730
 - der Lichtabsorption 890
 - Postulate 730 ff.
- Quantenzahl 723, 747, 757 f., 762, 774, 779
 - azimutale 757 f., 779
 - Bahndrehimpuls- 985 f.
 - Gesamtdrehimpuls 774 f.
 - Haupt- 702, 753, 757
 - innere 778, 780
 - magnetische 758, 767
 - Neben- 758, 767
 - Rotations- 746
 - Spin- 767, 985
 - Vektoraddition 777 (A)
- Quantenzustände 208, 726
- quartäre Ammoniumbasen, Leitfähigkeit 559 f.
- Quecksilber,
 - Beugungsdiagramm 1110 (A)
 - Oberflächenspannung 574 f.
 - radiale Verteilungsfunktion 1110 (A)
- Quecksilberkapillarelektrode 611
- Quecksilbertropfelektrode 665, 667 (A)
- R 20
- radiale Verteilungsfunktion,
 - von Gasen
 - aus Elektronenbeugung 851
- Radienverhältnis von Ionen 1096
- Radikalanion, Benzol 1001
- Radikale
 - Erzeugung 411 ff.
 - freie 960 f., 971
 - Ketten 411 ff.
 - Lebensdauer 412 (A)
 - Messung (ESR) 990
 - Rekombination 959
- Radikalfänger 9, 960, 976
- Radikalinaktivierung 417
- Radikalion, aromatisches 1003 (A)
- Radikalkombination 419 f.
- Radikalkonzentration 1000
- Radiolyse 421 f., 427
 - C_6H_{12} 976
 - H_2O 972 f. (T)
- Radium, Zerfall 386
- Ramanspektren 927 ff.
- Randbedingungen 683
- RANVIERSche Schnürringe 659
- RAOULTSches Gesetz 278 ff., 358
- RASTSche Methode 294
- Raum
 - gruppen 1035
 - operationen 1035
 - quantelung 759, 778 f. (A)
 - und Spin-Koordinaten 771 (A)
 - winkel 151
 - in sphärischen Polarkoordinaten 152 (A)
- RAY EIGHTSches Gesetz 1159 f.
- RAYLEIGH-Verhältnis 1159 f.
- Reaktionen
 - Abstreif- 477
 - aufeinanderfolgende 403 ff.
 - autokatalytische 495
 - fest-gasförmige 491 f.
 - in Fließsystemen 429, 432
 - in heterogenen Systemen 487, 491
 - in Lösung 484
 - nullter Ordnung 492
 - 1. Ordnung 383, 389 (A)
 - 2. Ordnung 383, 390 f. (A), 487
 - 3. Ordnung 392 f., 421
 - pseudo-erster Ordnung 396

- Parallel- 405f.
- photochemische Kettenreaktionen 949, 957f.
- Quantenausbeute 951
- schnelle 381 ff., 421 ff., 958
- Strahlenchemische 395
- umkehrbare 396 ff., 423
- unimolekulare, Theorie 478
- Reaktionsablauf, Messung 380
- Reaktionsenthalpie 63, 74f.
 - freie 330 ff., 570
 - immunchemische Reaktion 70 (A)
 - Standardwerte 330 ff.
 - Temperaturabhängigkeit 74
- Reaktionsentropie 130 (T)
- Reaktionsgeschwindigkeit
 - Einfluß der Temperatur 444 ff.
- Reaktionsgeschwindigkeiten 377 f., 450 f.
 - anfängliche 394
 - und Reaktionsquerschnitte 450 f.
 - Temperaturabhängigkeit 444 ff.
- Reaktionskalorimetrie 69
- Reaktionslaufzahl 329
- Reaktionsmechanismen 387 ff.
- Reaktionsmolekularität 385 ff.
- Reaktionsordnung 382 ff.
 - 0. Ordnung 384
 - 1. Ordnung 383, 389
 - 2. Ordnung 383, 390, 487
 - 3. Ordnung 392, 421
 - experimentelle Bestimmung 393 ff.
- Reaktionsquerschnitte 450 ff., 452 (A)
 - und Reaktionsgeschwindigkeiten 450 f.
- Reaktionswärme 61
- Reaktionsweg 462
- Reaktionszyklus 407, 958
- Redoxelektroden 633
- Redoxreaktionen 495
- reduzible Darstellung 881
- reduzierte Größen 26
- Reibungskoeffizient 1164
- Rekombination, geminale 960
- Rekursionsformel 739
- Relativgeschwindigkeit 175 (A)
- Relaxation
 - chemische 421 ff.
 - Ionenwolke 555
 - kernmagnetische 996
 - und Linienbreite (NMR) 996 f.
 - Mechanismen, Wirkungsschema 997 (A)
 - transversale 997
- Relaxationseffekt 555
- Relaxationsmethoden, Ergebnisse 425
- Relaxationszeit 1131
 - chemische 423 ff.
 - Ionenwolke 555
 - longitudinale 996
- Repräsentation
 - s. Darstellung
- Resonanzbedingung 991
- Resonanzintegral 806
- Resonanzlinie, kernmagnetische 994
- Resonanzspektroskopie 998 ff., 999 (A)
- Reversibilität, mikroskopische 399, 400
- reversible Vorgänge 39
- Rezeptorzelle,
 - Auge 963
- reziproker-Raum 1042, 1080
- reziprokes Gitter,
 - FOURIER-Transformation 1040 ff.
- Reziprozitätsbeziehung
 - ONSAGERSche (Flüsse und Kräfte) 441 ff.
 - SCHWARZScher Satz 50
- Rhodopin 963
- Ribonuclease 71
- Ribonuclease-S, Elektronendichteverteilung
 - 1061 (A)
- Ribonucleinsäure (RNA) 71
- Richtungseigenschaften von Hybridorbitalen 845
- Richtungsquantelung 986, 989 (A)
- righting-reflex 284
- Rohrzucker,
 - Inversion 378, 567
 - s. Saccharose
 - osmotischer Druck von Lösungen 298
- Röntgenbeugung 1055 (A)
 - Be 1036
 - Flüssigkeiten 1109 ff.
 - nach BRAGG 1039
 - Polymere 1180 ff., 1186 f.
- Röntgenbeugungsdiagramme 1036
 - Lysozymiodid 1053
 - Pulvermethode 1051 (A)
- Röntgendiffraktometer 1043 f. (A)
- Röntgenprofilanalyse 1185
- root mean square, rms 144
- Rotation 167, 171, 233
 - gehinderte 908
 - innere 907 f. (T)

- Rotationsenergie 748, 750
- Rotationsentropie 750
- Rotationsgruppen 875
- Rotationsisomere 906
- Rotationskonstante 898
- Rotationsniveau 749, 896 ff., 899 (A)
- Rotationsquantenzahl 748, 898
- Rotationsramanspektrum 932 f.
- Rotationsschwingungsspektren 888, 909 ff. 932 f.
 - 2-atomige Molekeln 911
 - CO₂ 914 f.
 - Feinstruktur 938 (A)
- Rotationsspektren 888, 896
 - Anregungsbedingung 898
 - Bestimmung von Kernabständen 899
 - polyatomige Molekeln 900 ff.
- Rotator 168 f. (A)
 - starrer 168, 746 ff., 749 f., 897 f.
 - Thermodynamik 749 f.
 - Zustandssumme 749 f.
- rotierender Kristall 1052
- Ruhemasse 968
- RUMFORD 41 f.
- Rumpfelektronenanregungsspektroskopie 885
- RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung 778 f. (A)
- RYDBERGSche Konstante 703
- Saccharoselösungen
 - Aktivitäten der Komponenten 360
 - Inversion 378
 - osmotischer Druck 297
- SACKUR-TETRODE-Gleichung 233, 643
- Saite 681
- Säkulargleichung 805
- Salicylaldehyd 865
- saltatorische Leitung 659
- Salzbrücke 630
- Salzeffekt bei Ionenreaktionen 564
 - primärer kinetischer 565
 - sekundärer kinetischer 569
- Sarin 505
- Sättigung 995
 - an Substrat 497
- Säure, schwache 425
 - Dissoziation 425
- Säure-Base-Katalyse 567 ff., 569 ff.
- Säuren, katalytische Konstante 567
- SbCl₃, Struktur 846 (A)
- Scherelastizität 1131
- Scherkräfte 1130 (A)
- Scherviskosität 1131
- Schicht, laminare 488
 - unimolekulare 587 f.
- SCHIEBOLD-Kamera 1052
- Schilddrüse 433
- Schlagwetterexplosionen 418
- Schmelzdiagramm 291 f. (A)
- Schmelzenthalpie 1117
- Schmelzentropie 1117
- Schmelzpunkt
 - inkongruenter 313
 - kongruenter 311
- Schmelzvorgang 1117, 1127
 - Computersimulation 1127
- Schneekristalle 1025 (A)
- schnelle Reaktionen 381 ff., 421 ff., 958
 - Messung 421 ff.
- Schnürringe, RANVIERSche 659
- Schockwelle 266, 417 f.
- SCHÖNFLIES-Symbole 1033
- SCHOTTKY-Defekt 1085 f.
- Schraubenkonformationen 1149 (A)
- Schraubenachse 1035 (A)
- Schraubenversetzung 1089 (A), 1092 f.
- SCHRÖDINGER-Gleichung 717 ff., 720, 733, 736, 751, 800, 808
 - dreidimensionale 735
 - Lösung 720
 - Oszillator 736
 - Rotator 746
 - Wasserstoffatom 750
 - zeitunabhängige 736
- Schwanz, hydrophober 582
- Schwärme 1113
- SCHWARZScher Satz 50
- Schwarzstrahler 689 f.
- Schwefel 262 f.
 - Entropie 127
 - Phasendiagramm 262
 - rhombischer, Kristallstruktur 1070 (A)
- Schwefelsole 1140
- Schwerpunktskoordinaten 476
- Schwingungen
 - anomale 467
 - DEBYESches Modell 1103
 - EINSTEINSches Modell 1101 f.

- entartete (degenerierte) 172f.
- in Festkörpern 1101f., 1103
- harmonische 679f. (A)
- im Normalmodus 172, 918f., 924f.
- uneigentliche 883
- Schwingungsamplitude 681
- Schwingungsenergie 744
- Schwingungsentropie 745
 - Fluormolekel 745
- Schwingungskaskade 954
- Schwingungsniveaus 909f.
- Schwingungsspektren 896
- Schwingungsperiode 680
- Sedimentationsgleichgewicht 136 (A), 1165
- Sedimentationskonstante 1164
- Sedimentationsmethoden 1163f.
- Segmentmodell 1151
- Sehnerv 658f. (A)
- Seifenblasen 1089 (A)
- Seifenfilm, schwarzer 592 (A)
- Selbstdiffusionskoeffizient 191
- selbstkonsistentes Feld 786ff.
- Selen, Kristallstruktur 1070 (A)
- Sensibilisierung 412
- Separationskonstante 684
- Separierung von Variablen 684
- Seriengrenze 705f.
- SF₆
 - freie Bildungsenthalpie 330
 - Hybridorbitale 846 (A)
- SI 1188ff.
- SiC, Schrankenversetzungen 1093 (A)
- Siedepunktserhöhung 287f., 295
- Siedepunktskurven 302
- Siedetemperatur
 - Abhängigkeit von der Zusammensetzung 289 (A)
- Silber-Silberchlorid-Elektrode 636, 645
- SiN, Emissionsbandenspektrum 938 (A)
- Singulettzustand 955
- Sinusfunktion 680
- SiO₂/Al₂O₃, TX-Diagramm 312
- Skalenfaktor, Anpassung 785, 788
- Skatspiel 155, 197
- SLATER-Determinante 771
- SMEKAL-RAMAN-Effekt 927
- smektischer Zustand 1115
- SnCl₄, Struktur 846 (A)
- Solarkonstante 948
- Sole 1139ff.
 - lyophobe 1139, 1141
 - monodisperse 1140
- Solvatisierung von Ionen 522
- Spalt, synaptischer 504
- Spannung, galvanische 624
- Spannungs-Dehnungs-Diagramm 1087 (A)
- Spannungsfläche 573
 - YOUNGSche 576
- Spannungsreihe 639
- Spektrallinien
 - diffuse 716
 - DOPPLER-Verbreiterung 716
 - Druckverbreiterung 716
- Spektroskopie 696, 998f.
 - Daten 934 (T)
 - Elektronen- 935
 - Elektronenspinresonanz 1000
 - Infrarot 909, 931
 - fernes Infrarot 896ff.
 - Mikrowellen- 903f.
 - RAMAN- 927f.
 - Ultraviolett 935
- spezifische Oberfläche, Messung 595 (A)
- spezifische Wärme 35, 182
 - ⁴He 255 (A)
- Sphärokolloide 1171
- Sphärolithe 1183
- Spiegelung 868
- Spin (s. a. Elektron, Kern) 767f. (A), 986f.
 - Bahn-Wechselwirkung 722
 - entkopplung 1013, 1021
 - Gitter-Relaxation 996
 - moment, gesamtes 779
 - Postulate 769
 - polarisation 1002
 - quantenzahl 767
 - Spin-Kopplung 1006ff., 1012
 - Spin-Relaxation 997
 - umkehr 952
- spur 970
- Stäbchenmolekeln, Ordnungszustände 1115 (A)
- Standard
 - atomisierungsenthalpien 80 (T)
 - bildungsenthalpien 64f. (T)
 - druck 334f.
 - elektrodenpotential 637, 640f. (T)
 - EMK, Normalspannung 635

- entropien 124, 128f. (T), 643f. (T)
- wasserstoffelektrode 638
- zustände 330, 352, 358, 534
 - Aktivitäten 534f.
- Fugazitäten 353 (T)
 - Komponenten in Lösungen 358
 - Solvendum 359 (A)
- STARK-Effekt 904
- STARK-EINSTEIN-Prinzip 950
- starre Kugeln, Modell 449
- Startreaktion 407
- stationärer Zustand 431, 443f.
- Stationaritätsbedingung 483
- statistische Mechanik 193ff.
 - Adsorption 604ff.
 - III. Hauptsatz 225ff.
 - Lösungen 318ff.
- statistisches Gewicht 218
- statistische Thermodynamik 219, 347ff.
 - der Kristalle 1101
 - EINSTEINSches Modell 1101
- Steinsalz 1034, 1048 (A)
- Stereoisomerie bei Vinylpolymeren 1148 (A)
- Stereosequenzen 1020 (A)
- sterischer Faktor 455, 472
- STERN-GERLACH-Versuch 768
- Stickstoff s. N₂
- Stickstoffnarkose 284
- STIRLING-Formel 202ff., 347, 606, 607
- Stoff, arbeitender 84
- STOKESSches Gesetz 555, 1132
- stopped-flow-Methode 381 (A)
 - Oszillographenkurven 382 (A)
- Stoppfaktor 968
- Störparameter 793
- Störungen 795f.
 - Theorie der zeitabhängigen 890
- Störungstheorie 793
- Stoßhäufigkeit 175
- Stöße
 - molekulare 449 (A)
 - reaktive u. nichtreaktive 474
- Stoßparameter 448
- Stoßquerschnitt 447
 - effektiver 175
- Stoßtheorie
 - Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten 452
 - experimentelle Nachprüfung 454ff.
 - Gasreaktionen 446
- Stoßvorgänge 174, 476 (A)
- Stoßwellen 417f.
- Strahlenchemie 966ff.
 - Kettenreaktionen 978
 - organische Stoffe 975
 - Wasser, wäßrige Lösungen 972ff.
 - Typologie 974
- Strahlenwirkung, indirekte 967
- Strahlung
 - eines schwarzen Körpers 689f., 690 (A)
 - elektromagnetische 886
 - IR 699
 - spektrale Energieverteilung 690
 - UV 699
- Strahlungsempfindlichkeit von Organismen 976
- Strahlungsdichte 894
- Strahlungsgesetze
 - KIRCHHOFF 697
 - LUMMER und PRINGSHEIM 691
 - PLANCK 693
- Streck-Kraftkonstante 844
- Streubedingung für Röntgenstrahlen 1038 (A)
- stripping- oder Abstreif-Reaktion 477
- Strom, elektrophoretischer 618
- Stromschlüssel 630
- Strom-Spannungs-Kurve 665
- Strömung, laminare 180
- Strömungspotential 618
- Struktur
 - mesomorphe 1113ff. (A)
 - SbCl₃ 846
 - SnCl₄ 846
 - TeCl₂ 846
- Strukturamplitude 1057f.
- Strukturelement 1144f.
- Strukturisomerie 1146
- Stufenstruktur 1182
- Stufenversetzung 1088 (A)
- Styrylcyanid, Isomerisierung 397
- Styrax 1141
- Styrol, Polymerisation 978
- Substitutionsmischkristalle 314f., 322
- Succinanhydrid, FTIR-Spektrum 945 (A)
- Superfluidität 254
- Suspensionen 1136
- Suszeptibilität, magnetische 125, 980, 983f.
 - Bestimmung nach GOÛY 983f. (A)
 - der Kerne 993

Symbolik

HERMANN-MAUGUIN 1033

MILLER 1029

SCHÖNFLIES 1033

Symmetrie 867 ff.

-eigenschaften, Kristalle 1031

-elemente 867 ff., 867 (T), 1034 (A)

-gruppe (C_{3v} , T) 869 f.

-operationen 867 ff., 869 (T), 877

mathematische Beschreibung 877

-zahl 227, 460

Synapsen 504

Syndiotaxie 1148

Systeme 9, 204

geschlossene 45, 106, 244

heterogene 487

isolierte 100 ff., 104

Mehrphasen- 247

offene 244

Szintillatoren, organische 976

Tabakmosaikvirus 1026 (A), 1163 (A)

Tabula Affinitatum 325

TAFEL-Gleichung 672

Taxie 1147 f., 1149, 1180

 $TeCl_2$, Struktur 846 (A)

Teilchen

Bahnen, Ablenkung durch Streuzentrum
448 (A)

Energieniveaus 723

freies 720 f.

im Kasten 156, 721 ff., 724 (A)

und Welle 677, 707

Teilchenstreu faktor 1161

TEMKINSche Adsorptionsisotherme 600

Temperatur 13 f.

absolute 17

und kinetische Energie 142 ff.

Temperaturabhängigkeit

Enthalpie 57, 74 ff.

freie 114

Entropie 117 ff., 118 (A)

Iodwasserstoff-Gleichgewicht 343 (A)

Temperaturänderung, id. Gas 57

Temperaturskala, thermodynamische 89

Temperatursprungmethode 422 f. (A)

Tenside 581 f., 1138

Tensilon 504

Terme, gekreuzte 440

Termschemata

Atom 999

Helium 775, 777

Lithium 781

Wasserstoff 704

Termsymbol 780 ff., 814

Tesla 981

Tetraeder 875 f. (A)

Tetramethylsilan, NMR 1008

Theorem

CARNOTSches 91

GAUSZSches 543

PRIGOGINESches 443

übereinstimmender Zustände 31

theoretischer Boden 290

Theorie,

DEBYE-HÜCKELSche 545 ff., 637

kinetische 131

des Übergangszustandes 455, 470 ff., 563

Thermochemie 61, 66

Thermodynamik 3 f.

biochemische Reaktionen 366 f.

Gleichgewichtskonstanten 347 ff.

Grenzflächen 583 ff.

harmonischer Oszillator 743

irreversible Vorgänge 436 ff.

starrer zweiatomiger Rotator 749

statistische 219, 347 ff.

thermodynamische Daten 368

thermodynamische Temperaturskala 89

Thermometer 13 f.

Thermostatik 100

Theta-Lösemittel, -Temperatur 1173

THOMSON, Prinzip von 88

THOMSONSche Wärme 439

Tiefemperaturpolymerisation 978

tight-binding-Approximation 1078

Tintenfisch, Nervenstränge 657

 TiO_2 , Kristallstruktur 1095

tracer-Diffusionskoeffizient 189

track 971

Trägheitsmoment 167, 168, 748, 900 ff.,
934

Berechnung 897 f.

reduziertes 907

aus spektroskopischen Daten 934

Trägheitsradius 1152

Transferasen 497

- Translation
 - Freiheitsgrade 143f.
 - mittlere Energie 141, 142f.
 - Zustandssumme 231 ff., 319
- Translationsenergie, molare 232
- Transmission 889
- Transmissionskoeffizient 468f.
- Transport von Ionen 652
- Transporteigenschaften von Gasen 182 (T)
- Transportvorgang 174, 191 (T)
- Trefferverteilung 163
- Trefferwahrscheinlichkeit 447
- Triaden 1020f.
- Triethylamin/Wasser 305f.
- Tripelresonanz 1015
- Tripelpunkt, H_2O 18
- Triplettzustand 952f., 955
- Tritium- H_2 -Austauschreaktion 452
- Tröpfchen, Dampfdruck 579, 595
 - KELVINSche Gleichung 579ff.
- Tropfelektrode 665
- TROUTON, Regel von 252
- Tunneleffekt 460, 726ff.
- Turbidität 1159
- turnover number 504

- übereinstimmende Zustände, Theorem 31f.
- Überführungszahlen 524ff.
 - Kationen 528 (T)
 - Messung nach HITTORF 525f. (A)
 - Messung nach LODGE 526f.
- Tabelle 528
- Überführungszelle 527 (A)
- Übergänge 893 (A)
- Übergangsmoment 896
 - Matrizelement 892
- Übergangswahrscheinlichkeit 892ff.
- Übergangszustand 455 ff., 465, 466, 470ff.
 - Theorie 455, 470ff., 563
 - thermodynamische Formulierung 470
- Überlagerung 687
- Überschußenergie 322
- Überschußentropie 307, 322
- Überschußfunktionen 307ff., 308 (A), 309 (T), 322
- Überschußhalbleiter 1082f. (A)
- Übertragungskoeffizient 660
- Ultraschallabsorption 422
- Ultraviolett-Katastrophe 691

- Ultrazentrifuge 1163ff., 1166 (A)
 - Dichtegradienten 1169 (A)
- Umwandlung
 - 1. Art 238, 257
 - 2. Art 253, 1179 (A)
 - innere (elektronisch) 953
- Umwandlungsentropie 98f. (T)
- Ungleichgewicht, stationäres 432, 443f.
- Ungleichgewichtssysteme
 - Entropievermehrung 442ff.
- Ungleichgewichtsthermodynamik 436ff.
- unimolekulare Reaktionen 386f., 478
 - Theorie 478
 - Zersetzung von Gasen 482 (T)
- unimolekulare Schichten 577f.
- united atom 823f.
- Unordnung 196
- Universum,
 - Energie und Entropie 103
- Unschärferelation,
 - HEISENBERGSche 206, 711ff., 714 (A)
- Urease 497

- Valenzband 1078
- Valenz-Bindungs-Methode 812f.
 - Vergleich mit MO 816
- Valenzfaktoren von Elektrolyten 553 (T)
- Valenztheorie 796ff.
- Vanadium,
 - Schwingungsfrequenzen 1105 (A)
- VAN-DER-WAALSSche
 - Gleichung 27, 29, 147f., 259
 - Dipol-Wechselwirkungskräfte 1108
 - Konstanten 25 (T), 185
 - Kräfte 1067, 1108, 1120, 1121
- VAN'T-HOFFSche Formel (Siedepunktserhöhung) 295
- VAN'THOFFSche Gleichung 342f., 445
- Variable, Separierung 684
- Varianz 242
- Variationsmethode 782ff., 803ff., 855
 - Anwendung auf
 - schwerere Atome 787
 - das H_2^+ 803
- Vektor 4
- Vektoraddition 777
- Vektordifferenz 175
- Vektordivergenz 544
- Vektoren, Transformation 877

- Vektormodell des Atoms 778f.
- Veränderungen, virtuelle 105
- Verbindungen, nichtstöchiometrische 1084
- Verbindungsbildung 311
- Verbrennungswärmen 65
- Verdampfungsenthalpie 252, 1117
- Verdampfungsentropie 252, 1117
- Verdünnungsenthalpie 72
- Verdünnungsgesetz, OSTWALDSches 516f.
- Verdünnungswärme 71
- Verflüssigung 29
- Verschiebung, chemische 1006f.
- Verschiebungspolarisation 832, 834f.
- Versetzungen 1087ff.
- Versetzungsschleifen 1090
- Verteilungen, kolloidale 1139ff.
 - auf Energiezustände 214 (*T*)
- Verteilungsfunktion
 - BOLTZMANNsche 217, 453, 693f.
 - FERMI-DIRACsche 1074
 - GAUSZsche 159
 - MAXWELLSche 164, 453, 690
 - PLANCKsche 694
 - radiale 761, 851, 1110
- Verteilungsgesetz
 - BOLTZMANNsches 991
- Verweilzeit 431
- Verzweigungsgrad 416
- Vielphasensystem 239
- Virialgleichung 31
- Virialkoeffizient 34, 150f., 186
 - Gasmischungen 34 (*T*)
 - Zustandsgleichungen 31f. (*A*)
- Viskosimeter 1132
- Viskosität 1170ff.
 - Flüssigkeiten 1131ff., 1134 (*A*)
 - Gase 179f. (*A*)
 - Nomenklatur 1170
 - Oberflächen 593
 - Polymere 1170
 - und Relaxationszeit (*NMR*)
 - Viskositätseffekt (Leitfähigkeit) 555
 - Viskositätsgesetz, EINSTEINSches 1170
 - θ -Lösungen 1174 (*A*)
 - Viskositätskoeffizient 180, 593, 1132
- Vitalkräfte 796
- VOLTA-Potential 621
- VOLTAsche Säule 507
- Volumen 11f.
 - ausgeschlossenes 1153
 - freies 1126
- Volumenänderung
 - id. Gas, isotherm.-rev. 57
- Volumenarbeit 36, 38 (*A*), 48 (*A*)
- Volumeneffekte b. Lösungen 271
- Volumenelement
 - Fließsystem 429 (*A*)
 - Wandstöße 153 (*A*)
- Vorgänge
 - adiabatische 47
 - isotherme 47
 - reversible 39
- Vorzeichensetzung 37
- Waage, LANGMUIRSche 588
- Wachstumsreaktion 407
- Wahrscheinlichkeiten 208
 - thermodynamische 213
 - unabhängige 155
- Wahrscheinlichkeitsdichte 719, 765
- Wahrscheinlichkeitsfluß 732
- Wandstöße 152
- Wärme 34, 47, 84
 - kinetische Theorie 131f.
 - mechanische Definition 47f.
 - spezifische 35, 182
 - THOMSONSche 439
- Wärmeäquivalent
 - elektrisches 44
 - mechanisches 42ff.
- Wärmekapazität (s. a. Molwärme) 35, 51
 - ideale Gase 56
 - Temperaturabhängigkeit 343
- Wärmekraftmaschine 84f.
- Wärmeleitfähigkeit 182, 187f.
- Wärmeleitung 441
 - irreversible 437 (*A*)
- Wärmeleitungs kalorimeter 69
- Wärmepumpe 87 (*A*)
- Wärmestau 416f.
- Wärmestoß-Kalorimeter 69 (*A*)
- Wärmesummen, Satz der konstanten 64
- Wärmethorem, NERNSTsches 126
- Wärmeübertragung, reversible 101 (*A*)
- Wasser
 - Aktivität (Druckabhängigkeit) 374f. (*A*)
 - Dichte 251
 - Dissoziation 517f.

- ebullioskopische Konstante 295
- elektrolytische Dissoziation 517f.
- Flüssigkeitsstruktur 1111 ff.
- hexagonal (Kristallstruktur) 1025, 1071
- kryoskopische Konstante 294
- Molekelanordnung in Eis 1071
- Molekelorbitale 842
- Phasendiagramme 267
- radiale Verteilungsfunktion 1112
- Radiolyse 972f.
- Schmelzenthalpie 119, 251
- Schmelzentropie 119, 251
- Tripelpunkt 18
- Verdampfungsenthalpie 252
- Wasser/Ethanol, partielle Molvolumina 277
- Wasser/Propanol, Aktivitäten 280f.
- Wassergasgleichgewicht 338f. (T), 344f.
- Wasserstoff s. a. H- und H₂-
 - AdsorptionSENThalpie 600
 - Austauschreaktion 458, 461, 473f.
 - Bindung 1070
 - BOHR'Sches Modell 702ff.
 - Brückenbindung 529, 864ff.
 - Elektrode 635, 644
 - Iod-Gleichgewicht 337, 342, 392, 397ff., 410
 - Löslichkeit in H₂O 283
 - Orbitale, Winkelabhängigkeit 762ff.
 - ortho- und para- 458
 - Polarisierbarkeit 834
 - Sensibilisierung 412
 - Spektrum 702f.
 - Überspannung 632, 674 (A)
 - Verflüssigung 122
- wasserstoffähnliche Atome, d-Orbitale 766 (A)
- Wasserstoffatom
 - Energieniveaus 704
 - Orbitale 762f.
- quantenmechanische Behandlung 750f.
 - SCHRÖDINGER-Gleichung 751
 - Spektrum 698f., 702f., 704 (A)
 - Wellenfunktion 751ff., 760 (A), 765
 - Winkelabhängigkeit der Elektronendichte 764 (A)
- Wasserstoffion
 - Beweglichkeit 529ff.
 - Entladung (Kinetik) 673ff.
- Wasserstoffmolekel 807f.
 - Elektronendichte 811 (A)
 - Orbitale 820
 - Potentialkurve 807 (A), 815
- Wasserstoffmolekel, Wechselwirkungen 808
- Wasserstoffmolekelion 800
 - Variationstheorie 803ff.
- Wasserstoffperoxid 415
- Wassertröpfchen, Dampfdruck 579
- wäßrige Lösungen,
 - Strahlenchemie 972ff.
- Wechselwirkungen, kollektive 258
- Wechselwirkungskonstante 185f. (T)
- Wechselwirkungskräfte 1120ff.
- Wechselwirkungsenergie 150, 320, 610, 1122f.
- Wechselzahl 504 (T)
- Weintränen 594
- Weglänge, mittlere freie 176ff.
- Welle 681ff.
- Welle-Korpuskel-Dualismus 678, 707ff.
- Wellen
 - funktion 718, 771
 - Elektronen in Festkörpern 1078ff.
 - H₂⁺ 802 (A)
 - harmonischer Oszillator 741
 - radiale 759ff.
 - Symmetrie 812f.
 - Wasserstoffatom 750
 - wasserstoffähnliche Ionen 752 (T)
 - gleichung, zeitunabhängige 717f.
 - HARTREE 787f.
 - SLATER 788
 - länge 682
 - Materie- 709f., 717
 - mechanik 717ff.
 - paket 715
 - profil 682
 - stehende 683, 686f. (A), 722 (A)
 - vorgang 681 (A)
 - zahl 682
 - zustände, erlaubte 722 (A)
- Werkstoffe, strahlungsbeständige 976
- Werte, charakteristische 683
- WESTON-Element 626f. (A)
- WHEATSTONE'sche Brücke 512 (A)
- Wiederholungseinheit, kristallographische 1144
- Wien-Effekte 560f. (A)
- Winkelfunktionen, wellenmechanische 762ff., 763 (T), 765 (A)
- Winkelverteilungen bei K + CH₃I und K + Br₂ 477 (A)

- Wirkungsgrad 84, 86, 91 ff.
 Wirkungsquantum, PLANCKsches 692
 Wirkungsquerschnitt,
 Fluoreszenzlösung 956 f. (*T*)
 Wissenschaft 1
 Wolkenion 551
 Würfel 875 (*A*)
- Xenonfluoride 864
 XYZ₂-Molekel,
 Normalschwingungen 925 (*A*)
- YOUNGSche Spannungsfläche 576
- ZEEMAN-Energie 990
 Zelle 620
 elektrochemische 620
 elektrolytische 620
 galvanische 624, 636 (*A*)
 lebende 433
 osmotische 297 (*A*)
 reversible 629 f.
 mit Überführung 634 f.
 überführungsfreie 634 f., 636 (*A*)
 Zellenreaktionen,
 Entropie und Enthalpie 631 f.
 Zellsymbol 624 f.
 Zellmembran, paucimolekulares Modell
 592 (*A*)
 Zementit 316, 318
 Zentralfeld-Approximation 770
 Zentralion 546 (*A*)
 3-Zentren-Reaktionen 458 f.
 Zentrifugalverzerrungskonstante 903
 Zerfall, unimolekularer 481
 Zerfallsschwingung 467
 Zetapotential 619
 ZIEGLER-NATTA-Komplekxkatalysatoren 502
 Zinkblende, Kristallstruktur 1068 f.
 ZIMM-Diagramm 1162 (*A*)
 Zugfestigkeit 1087, 1090
 Zuordnungsdiagramm s. Korrelations-
 diagramm
- Zusammensetzung, kritische 304
 Zusammenstöße, molekulare 449 (*A*)
 Zustand 10
 degenerierter 725
 Störung 795 f.
 fester 1024 ff.
 flüssiger 1107
 mesomorpher 1113
 metallischer 1071
 metastabiler 895
 nematischer 1115
 parakristalliner 1113
 smektischer 1115
 stationärer 205, 443 f.
 Zustände, übereinstimmende 31
 Zustandsänderung 238
 Zustandsfunktion 49 f., 204
 Zustandsgleichung
 thermodynamische Anwendungen 119
 zwischenmolekulare Kräfte 147 f., 1122
 Zustandsgrößen 11
 Zustandssumme 217 f., 228 ff., 236 f., 320,
 347 f., 466, 605 ff.
 Flüssigkeiten 1122, 1129
 harmonischer Oszillator 743 ff.
 ideales Gas 348
 innere Freiheitsgrade 233
 kanonische Gesamtheit 222
 klassische 236
 Molekeln 217, 234 f. (*T*)
 potentielle Energie 320
 Rotationen 233 ff.
 Schwingungen 233 ff.
 Translation 231 ff., 466
 Zwang, kleinster 345 f.
 zweiatomiger, starrer Rotator 749
 zweiatomige Molekel, Molekelorbitale 819 ff.
 Zweikomponentensysteme 286
 Zweikugelmodell für Ionenreaktionen 563 (*A*)
 Zwischengitterplatz 1085, 1113
 zwischenmolekulare Kräfte 1107, 1123
 Zwitterionen 368

Namenregister

- A
Abbe, E. 1054
Abney 940
Adam, C. 313
Adamson, A.W. 578
Adanson, M. 507
Alberty, R.A. 369, 370, 954
Alder, B.J. 267, 1126, 1127
d'Alembert, J. 7
Al Alfani 493
Allred, A.L. 829
Almenningen, A. 847
Ambrosi 204
Andrews, E.H. 1176
Andrews, Thomas 28
Ångström, A.J. 699
d'Ans, J. 1118
v. Aquin, Thomas 677, 769
Archimedes 228
Aristoteles 132
Arntzen, C.J. 964
Arrhenius, S. 444, 446, 455, 506, 533, 567, 656
Ashmore, P.G. 456
Aston, J.G. 745
Austin, J.B. 316
Avogadro, Amedeo 3, 19, 133
Aynoneno, P.J. 456
Azaroff, L.V. 1065
- B
Bacon, Francis 2, 134
Bacon, G.E. 1063
Baekeland, H. 1141, 1142
Balmer, J.J. 699
Balta-Calleja, J.J. 1184
Barlow, W. 1064
Bartfell, L.S. 789, 848
Bass, L. 561
Bastiansen, O. 847
Basu, P.K. 885
Baxendale, J.H. 429
Beattie, I.A. 32
Bebber 133
Beck, F. 673
Beer, J. 889
Beevers, R.B.
Bell, R.P. 569
Benard 434
Benedict, M. 32
Benson, S. 78, 410
Benton, A.F. 598
Benzinger, T. 71
Bergmann, Torbern Olaf 325
Berl, E. 1170
Bernal, J.D. 1109
Bernoulli, Daniel 132
Bernoulli, Jean 7
Bernoulli, Jakob 1023
Bernstein, J. 656
Berry, R.S. 1097
Berthelot, Marcellin 27, 67, 83, 326, 327, 328
Berthollet, Claude Louis 326
Bertolucci, M.D. 924
Berzelius, J.J. 133, 493, 796, 828
Bestgen, J. 1007, 1011, 1014, 1016, 1019, 1022
Bethe, H. 859
de Bethune, A.J. 640
Biltz, H. 1170
Bird, R.B. 187
Bjerrum, Niels 558, 561, 700, 913
Black, Joseph 35
Blaisse, B. 29
Blake, William 867
Blasenbrey, S. 1184
Bloch, F. 968, 1079
Bockris, J.O'M. 670
Bodenstein, Max 337, 338, 446, 456
Bodenstein, Z. 397
Böck, H. 947
Boerhaave, Hermann 269
Bohr, Niels 500, 700, 701, 702, 704, 705, 706, 757
Boltzmann, L. 135, 156, 183, 199, 201, 203, 204, 207, 212, 217, 349, 453, 549, 693, 836, 991, 1073, 1074, 1133
Bonart, R. 1184
Bonner, W.A. 456
Borchard, W. 1178
Born, Max 461, 523, 719, 800, 817, 1096, 1100
Bosch, C. 356
Bouguer, P. 889, 1160
Boyle, Robert 14, 15, 16, 17, 132, 1176
Brackett, T. 699
Bradley, R.S. 264
Brady, G. 305
Bragg, William 967, 969, 1037, 1039, 1045, 1186
Bragg, W.L. 1035, 1083
Braun, F. 339, 345
Bretton, R.H. 978
Bridgeman, O.C. 32, 374
Bridgman, P.W. 248, 264, 267
Briggs, G.E. 497
Brillouin, L. 200, 1080
Brockway, L.O. 789
Brønsted, J.N. 569, 570
de Broglie, L. 708, 711, 714, 1061, 1079
Brown, Robert 137, 555
Brunner, H. 488
Buchner, E. 496
Buckingham, M.J. 255
Buerger, M.J. 1055
Bundy, F.B. 265
Bunker, D.C. 474
Bunsen, Robert 697, 699
Bunting 503
Burns, W.G. 456
Burzlaff, H. 867

Busch, Wilhelm 84
Butler, J. A. V. 671

C

Cabannes, C. 927
Cahn, R. S. 1147
Cailletet, L. P. 121
Calvert, J. G. 954
Cannizzaro, S. 134
Carathéodory, C. 14
Carlisle, F. A. 507
Carnot, Sadi 3, 85, 89, 90, 92
Carothers, W. H. 1142, 1145
Carpenter, F. H. 368
Carslaw, H. S. 190
Casimir, H. B. 440
Celsius, A. 13
Chalmers, Bruce 1027
Chambers 481
Chanmugan, J. 456
Chapman, S. 183, 184, 614, 617
du Châtelet, Emilie 7
le Chatelier, H. L. 339, 345
Cherwell 478
Chotani, Y. 1148
Christ, R. H. 343
Christian, R. M. 267
Christiansen, J. A. 409
Clapeyron, B. 250, 251
Claude, G. 121
Clausius, R. 88, 89, 96, 102, 103, 135, 250, 251, 512, 516, 1160
Coblentz, W. W. 940
Cole, D. L. 425, 657
Coles, D. K. 905
Colthup, N. B. 927, 947
Comar, C. L. 962
Compton, Arthur 767, 967
Condon, E. V. 743, 935
Conway, Arthur 700, 701
Coolidge, A. S. 810, 818
Corey, R. B. 1150
Cotton, F. A. 872
de Coulomb, L. A. 541, 703, 750, 797, 806, 817, 1097, 1120

Cousteau, Jacques 284, 1107
Cowling, T. C. 183
Cramer, F. 804
Crank, J.
Crawfoot-Hodgkin, Dorothy 1150
Crick, F. H. 1150, 1168
Crosby, H. J. 456, 458, 459
Cundall, J. T. 365
Curie, Marie 967
Curie, Pierre 442
Curtiss, C. F. 187
Czerlinski, G. H. 423

D

Dainton, F. S. 456
Dakin, T. W. 905
Dalton, John 42, 44, 133, 142, 289
Daly, L. H. 927, 947
Danford, M. D. 1111, 1112
Daniell, J. F. 624, 631
Danielli, J. F. 592
Daniels, F. 954
Datz, S. 475
Daudel, R. 843
Davidson, N. 562
Davies, C. W. 559
Davisson, C. 710
Davson, H. 592
Davy, H. 42, 508, 601, 620
Debye, P. 122, 486, 534, 551, 553, 555, 561, 613, 614, 624, 637, 654, 711, 838, 839, 850, 1050, 1103, 1121, 1160
Demokrit 131, 132, 677
Denbigh, K. G. 429, 431
Descartes, R. 7, 132
Dewar, James 122
Dickerson, R. F. 1062
Dilley, R. A. 964
Dillon, R. T. 391
Dirac, Paul 768, 769, 817, 927, 1074
Dodge, B. F. 356
Döbereiner, J. W. 601

Doll, H. 1157
de Donder, T. 330
Donnan, F. G. 649, 651
Dore, W. H. 1142
Dorfman, L. M. 429
Dostal, H. 403
Doty, P. 300, 1162
Doulin, D. R. 31, 34
Draper, F. 950
Drickamer, H. G. 267
Duhem, P. 2, 277, 302, 360, 361
Dulong, P. L. 1103

E

Eadie, G. G. 500
Eastman, E. D. 440
Ebert, M. 429
Eddington, A. S. 2
Egelstaff, P. A. 1105
Ehrenfest, P. 255, 701
Eigen, Manfred 422, 423, 425
Einstein, A. 47, 695, 696, 700, 701, 893, 950, 1102, 1165, 1170, 1173
Eisenberg, D. 267, 1062, 1111
Elias, H.-G. 1151, 1154, 1157
Elvius, P. 13
Emsley, J. W. 1013
Enskog, D. 184
Epikur 41, 131
Ermolaev, V. L. 955
Esson, W. 379
Euler, L. 272
Evan, M. G. 465
Evans, R. C. 1093
Ewald, P. P. 1036
Eyring, E. M. 425
Eyring, H. 461, 462, 463, 465, 1126, 1128, 1129

F

Fairbank, W. M. 255
Falkenhagen, H. 561
Faraday, Michael 508, 509, 601

- Feeney, J. 1013
 Fellows, R. 964
 Ferdinand II. 13
 Fermi, E. 623, 911, 1074
 Ferry, J.D. 1179
 Festing 940
 Fick, E. 189
 Fikentscher, H. 1170
 Finkelnburg, W. 775
 Fischer, E.W. 1180
 Fischer, H. 1103
 Floquet 1079
 Flory, P.J. 403, 1143, 1159
 Fock, V.A. 788, 789
 Förster, T. 961
 Fontenelle, Bernard le Bo-
 vier 238
 Forländer, D. 1113
 Foucault, J.B.L. 697
 Fourier J.B.J. 1040
 Fowler, R.H. 125
 Franck, J. 426, 743, 935
 Frank, F.C. 1090, 1093
 Franklin, B. 507, 587, 628
 Fraunhofer, Josef 696
 Frazer, J.C.W. 296, 300
 Frenkel, I. 1085
 Freudenberg, K. 1142
 Freundlich, H. 600, 601
 Fricke, R. 971, 975
 Friedel, J. 550
 Friedrich, W. 689
 Fung, S.C. 267
 Fuoss, R.M. 555, 558

 G
 Galanin 960
 Galilei, Galileo 13, 14
 Galvani, Luigi 134, 622,
 669, 507
 Gans, P. 924, 925
 Gassendi, P. 132
 Gauss, C.F. 158, 159, 544
 Gay-Lussac, Joseph 3, 16,
 17, 120, 133
 Geoffroy, Etienne-Francois
 325
 Gerlach, W. 768
 Germer, L.H. 710
 Gerson, F. 1003
 Giaque, William 122, 124
 Gibbs, J. Willard 107, 115,
 203, 207, 209, 219, 238,
 243, 244, 246, 247, 256,
 258, 277, 302, 334, 360,
 361, 364, 576, 583, 585
 Gilbert, William 506
 de St. Gilles, Péan 326, 327
 Gillespie, R.J. 845, 846
 Gilliland, E.R. 291
 Glansdorf, P. 436
 Gmelin, L. 42
 Goethe, Johann Wolfgang
 131, 324
 Goldman, D. 654, 657
 Goldschmidt, V.N. 1094
 Gombert, M. 411
 Good, W.E. 905
 Goodeve 462
 Goodyear, C. 1141
 Gorter, C, J. 592
 Goubeau, J. 943
 Goudsmit, S. 767
 Göüy, G. 614, 617
 Graham, Thomas 145, 1136
 Grahame, David 611, 612
 Grassie, N. 380
 van's Gravesande 507
 Greene, E.F. 448
 Grendel 592
 Griffing, V. 825
 Grotthuß, C.J.D., s. T.v.G.
 514
 v. Grotthuß, T. 511, 529,
 950
 Grün, F. 1177
 Grundwald, E. 425
 Günzler, H. 947
 Guggenheim, E.A. 125
 Guldberg, C.M. 326, 379,
 397
 de Guzman-Carrancio, J.
 1133

 H
 Haaland, A. 847
 de Haas, N. 460
 Haber, F. 338, 356, 1096,
 1100
 Hagen, G. 181, 1132
 Haldane, J.B.S. 497
 Hall, Tracy 265
 Hameka, H. 545
 Hamilton, W.R. 718, 732,
 733, 787
 Hampson, W. 121
 Hannay, N.B. 1088
 Hanson, A.W. 1061
 Harcourt, A.V. 379
 Harris, D.C. 924
 Harrison, R.H. 31
 Hartley, E.G.J. 296, 297
 Hartree, D. 787, 788
 Hartridge 429
 Haussühl, S. 1025, 1033,
 1052, 1054
 Haüy, Rene Just 1026, 1027,
 1030, 1064
 Haward, R.N. 1178
 Hedge, M.S. 885
 Hedges 1091
 Heisenberg, W. 206, 708,
 711, 714, 717, 927
 Heitler, W. 807, 814, 815
 Hegel, G.W.F. 1
 Helm 204
 Helmholtz, H.v. 106, 115,
 228, 319, 322, 328, 334,
 606, 613, 619, 656
 Henglein, A. 969, 972
 Henning, G.R. 1093
 Henri, V. 497
 Henry, W. 283, 359, 361,
 362, 364
 Heraklit 132, 677
 Hermann, C. 872, 1033
 Hermite, C. 734, 736, 742,
 747, 849
 Herschbach, D.R. 455, 477
 Herschel, William 696, 940
 Herschkowitz-Kaufman,
 M. 436
 Hertz, Heinrich Rudolph
 694
 Herzberg G. 760, 925, 933,
 934, 1075

Herzfeld, K. F. 409, 413
 Heyrovksy, Jaroslav 665, 668, 673
 Hildebrand, Joel H. 239, 307, 308, 1119
 Hill, T. L. 221, 605
 Hinshelwood, C. N. 404, 482, 483
 Hirschfelder, J. O. 187
 Hittorf, J. W. 525
 Hobbes, Thomas 15
 Hölderlin, F. 948
 Höppler 1132
 van't Hoff, J. H. 3, 295, 298, 300, 342, 345, 445, 506, 515, 516, 523, 1154, 1157
 Hogan, L. M. 313
 Hodgkin, Dorothy 657, 1060
 Hogness, T. R. 410
 Hohlneicher, G. 885
 Hollemann, A. F. 707
 Hillingsworth, A. 400
 Hilmes, L. P. 425
 Holser, W. T. 248
 Holtzer, A. M. 1162
 Hooke, Robert 6, 132, 737, 920, 1027, 1131
 Hosemann, R. 1184, 1185
 Hougen, O. A. 431
 Houwink, R. 1143, 1170
 van Hove 260
 Hüchel, E. 534, 545, 551, 553, 555, 613, 614, 624, 637, 654
 Hulett, G. 645
 van de Hulst, H. C. 1161
 Hummel, D. O. 380, 1003
 Hund, F. 860
 Hunt, J. W. 429
 Huxley, A. F. 657
 Huygens, C. 7, 688
 Hylleraas, E. A. 786

I

Ilković, D. 668
 Ingelfield, E. A. 696
 Ingold, C. K. 1147

Ischiguro, E. 825
 Ising, E. 261, 605, 610

J

Jaeger, J. C. 190
 Jahn, S. 861
 James, H. M. 810, 818
 Jeans, J. 188
 Jhon, M. S. 1126
 Jirgensons, B. 1139
 Johnson, F. H. 462
 Johnson, C. L. 978
 Johnston, H. S. 381, 455, 456
 Johnston, Stoney, G. 509
 Joos, G. 544
 Jost, W. 356
 Joule, James Prescott 3, 43, 44, 53, 84, 120, 135
 Julius 940
 Justi, E. W. 675
 Justice, J. L. 76

K

Kahlweit, M. 1025
 Kakida, H. 1148
 Kaluza, T. 544
 Kamerlingh-Onnes, M. 122
 Kant, I. 818
 Kaplan, H. 400
 Karplus, M. 186, 452, 463, 798, 1017
 Kasha, M. 792, 824, 845, 936, 937
 Kassel, L. S. 483
 Kauzmann, W. 267, 749, 1111, 1121
 Kayama, K. 825
 Keene, J. P. 429
 Keesom, W. H. 1120
 Kekulé von Stradonitz, F. A. 796
 Keller, A. 1180, 1182
 Kelvin, W. 439, 579, 580, 595
 Kennard, E. H. 156
 Kennedy, G. C. 248

Ketley, A. D. 1147
 Khan 936, 937
 Kimball, W. A. 590
 Kirchhoff, G. R. 75, 349, 567, 697, 699
 Kistiakowsky, G. B. 397, 481
 Kitzinger 71
 Klein, Felix 204
 de Klerk, D. 123
 Knipping, F. 689
 Knox, J. R. 1061
 Kohlrausch, F. W. G. 506, 512
 Kohlrausch, K. W. F. 927
 Kolos, W. 810, 812
 Kopka, M. L. 1062
 Kortüm, G. 560, 561, 613, 617, 626
 Koddell, W. 797, 858
 Kotani, M. 825
 Kramers, H. A. 927
 Kraus, C. 558
 Krishnan, K. S. 927
 Kroto, H. W. 903
 Krupka, R. M. 400
 Kruse, W. 425
 Kuhn, H. 1152, 1153
 Kuhn, H. G. 772
 Kuhn, W. 1142, 1170, 1173, 1177
 Kuppermann, A. 448
 Kustin, K. 425

L

van Laar, J. J. 533
 Labaw, L. W. 1026
 Lagrange, J. L. 210, 216
 Laguerre, E. 752
 Laidler, K. J. 400, 402, 466, 503
 Lamb, W. E. 772
 Lambert, J. H. 889, 1160
 Landau, L. S. 1123
 Landel, R. F. 1179
 Landolt, H. - Börnstein, R. 915
 Landsberg, G. C. 927

- Lange, Erich 621
 Langevin, P. 836, 837
 Langmuir, I. 478, 491, 587, 589, 592, 597, 598, 599, 601, 605, 606
 Lankamp, H. 411
 Laplace, P.S. 67, 194, 545, 574, 735, 751, 782
 Larmor, J. 759, 989
 Larson, A. T. 356
 Latimer, W.M. 523
 Latter, R. 792
 Laue, Max v. 689, 1040, 1184
 Lavoisier, Antoine 35, 67, 132, 133
 Lax, E. 1118
 Lee, B. 1061
 Lefebvre, R. 843
 Legendre, A.M. 111
 Lehninger, A.C. 500, 504
 Leibniz, G.M. 7
 Lenard, P.E. 695
 Lennard-Jones, J.E. 149, 150, 186, 1120
 Lessor, A 1051
 Leukipp 677
 Levy, H.A. 111, 1112
 Lewis 858
 Lewis, G.K. 267
 Lewis, G.N. 126, 127, 797, 858, 955
 Ley, G.J.M. 380
 Lifschitz, E.M. 1123
 Linde, K.P. 121
 Lindemann, F.A. 411, 478, 483
 Linderström-Lang, K. 373
 Lineweaver-Burk 500, 503
 Linus, Franciscus 15
 Lippmann, G. 611, 612
 Lissajous, J. A. 919
 Lodge, O. 526
 Lomer, W.M. 1089
 London, F. 148, 610, 789, 807, 814, 815, 1067, 1121
 Loschmidt, J. 134
 Loud, N.A.S. 640
 Lowry, M. 569
 Lucretius 131
 Lummer, O. 690, 691
 Lyman, T. 699, 703

 M
 Mach, Ernst 204
 MacInnes, B.D. 656
 MacLean, C. 411
 Madelung, E. 1098, 1099
 Maiman 916
 Majury, T.G. 380
 Mandelstam, L.C. 927
 Marangoni, C.G. 593
 Marcellin, A. 461
 Marcus, R. 485
 Margoliash, E. 1062
 Margules, M. 302
 Mark, H.F. 1142, 1143, 1170
 Markov, A.A. 1023
 van Marum 601
 Marx, Karl 677
 Matheson, M.S. 429
 Mathiak, K. 867
 Mathias, E. 1128
 Matz, G. 932
 Mauguin, C. 872, 1033
 Maxwell, James Clerk 112, 114, 135, 155, 164, 166, 183, 203, 308, 453, 690, 833, 1075, 1131
 May, L. 889
 Mayer, Joseph 259
 Mayer, Julius Robert 42, 43
 Mazur, P. 465
 McBain, J.-W. 586
 McEwan, M.J. 948
 Meggers, W.F. 698
 Melville, H.W. 380
 Mendelejeff, D.J. 797
 Mendelssohn, K. 692
 Menten, M.L. 497, 502
 Menzinger, M. 445
 LaMer, V.K. 472, 1140
 van der Merwe, A. 436
 Meselson, M.S. 1168, 1169
 Metz, D.J. 978
 Meyer, H.H. 285
 Michaelis, L. 497, 502
 Michels, A. 28, 29
 Mielenz, K.D. 889
 Miles, M.H. 425
 Miller, D.G. 441
 Miller, W.H. 1029, 1040
 Milner, S.R. 534, 613, 614
 Minn, F.L. 463
 Missen, R.W. 308
 Mitchell, J.W. 1091
 Mitscherlich, E. 262
 Mittasch, A. 494
 Mizuno, Y. 825
 Möbius, K. 1003
 Moelwyn-Hughes, E.A. 308, 482
 Mohorovičić 268
 Moore, L.D. 296
 Moore, R.T. 31
 Moore, W.J. 1081, 1089
 Morgan, J. 1111
 Morgenstern, Christian 677
 Morse, H.N. 296, 300
 Morse, P.M. 913
 Moseley 797
 Moser, C. 843
 Mossotti, O.F. 835, 1160
 Mott, N.F. 550
 Mulliken, R.S. 829, 830

 N
 Napoleon, N.I. Bonaparte 326
 Narten, A.H. 111, 1112
 Natta, G. 1144, 1147, 1149, 1181
 Nauta, W.T.
 Neff, H. 1032
 Nernst, Walther 126, 338, 356, 407, 488, 632, 635, 641, 647, 656, 692
 Newton, Humphrey 325
 Newton, Isaac 4, 180, 324, 356, 541, 656, 696, 884, 1132
 Nicholson, John 507, 700
 Niggel 696
 Nollet, J.A. 296

Norrish, R. G. W. 425, 426
 du Noüy, P. 578
 Nye, J. F. 1089
 Nyholm, R. S. 845, 846

O

Oberhammer, H. 849, 851
 Oels, H. J. 1178
 Ogg, R. A. 483
 Ohm, G. S. 510, 560
 Okabe, H. 948
 Oldenbourg, O. 425
 Oncley, J. L. 1172
 Onsager, L. 261, 440, 441,
 555, 558, 561, 562, 618
 van Oordt 356
 Oppenheimer, J. Robert
 461, 730, 800, 817
 Oppenlander, G. C.
 Ostwald, W. 42, 83, 204,
 395, 411, 506, 516, 533,
 567, 1132, 1139, 1170
 Overton, E. 285, 656

P

Padgett, A. A. 825
 Palay, S. L. 659
 Paschen, F. 699
 Pauli, Wolfgang 767, 770,
 771, 776, 809, 1002
 Pauling, Linus 81, 82, 227,
 285, 785, 795, 828, 829,
 830, 845, 1071, 1094, 1150
 Pearson, R. G. 766, 860
 Pechhold, W. 1184
 Peltier, J. C. A. 439
 Pelzer, H. 465
 Perrin, J. 136, 137, 138, 960
 Perrine, R. L. 456
 Peters, Alan 659
 Petit, A. T. 1103
 Pfeffer, W. 296
 Philips, D. C. 1053
 Phillips, Arthur 311
 Pimentel, G. C. 863
 Pitts, J. N. 954
 Pitzer, K. S. 455

Pitzer, R. M. 909
 Planck, Max 126, 127, 652,
 654, 656, 657, 692, 693,
 694, 695, 700, 701, 716
 Plato, M. 1003
 Platon 677
 Pockels, A. 587, 588
 Poggendorf, J. C. 43, 626
 Poincaré, H. 2
 Poiseuille, J. L. 180, 181,
 1132
 Poisson, D. 418, 545, 549,
 653
 Polanyi, J. C. 466
 Polanyi, M. 409, 461, 462,
 463
 Polissar, M. J. 462
 Popper, K. R. 2
 Porter, G. 425, 426, 427,
 429, 456
 Porter, R. N. 186, 452, 799
 Potter, R. C. 978, 979
 Powell, R. E. 455
 Powell, R. R. 769
 Prelog, V. 1147
 Present, R. D. 465
 Prigogine, I. 320, 434, 436,
 443
 Pringsheim, E. 690, 691
 Pritchard, H. O. 481
 Proust, Louis 326

Q

Quickert, K. A. 460

R

Rabinowitsch, E. 420, 421,
 426
 Raman, C. V. 927
 Ramstetter, H. 456
 Randall, M. 126, 127
 Ransil, B. J. 825
 Rao, C. N. R. 885
 Raoult, Francois Marie 278,
 279, 300, 358, 362
 Raw, G. 436
 Rawdon, R. T. 296, 297

Rayleigh, J. W. 587, 783,
 928, 929, 955, 1158, 1159,
 1160
 Read 1090
 Reddy, A. K. N. 661
 Ree, H. 1129
 Reich, R. 1025
 Reichenbach, H. 2, 696
 Rehage, G. 1178
 Reid, A. 710
 Reimann, C. W. 1097
 Reinitzer, F. 1113
 Reisner, A. H. 1175
 Renaldi, C. 13
 Rescigno, A. 433
 Retherford, R. C. 772
 Rey, Jean 13
 Rice, F. O. 413
 Rich, A. 562
 Richards, F. M. 1060
 Richter, J. B. 544
 Ridley, B. A. 460
 Ries, H. E. 590, 591
 Ritter, J. W. 696
 Ritz, Walter 700, 783
 Roberts, J. K. 603, 1059
 Roberts-Austen, W. C. 1085
 Robinson, C. 1114
 Robinson, C. S. 291
 Rocard, J. 927
 Rodebush, W. H. 472
 Rogers Low, Barbara 1060
 Roothaan, C. C. F. 810, 812
 Rosenbaum 410
 Ross, J. 465
 Roughton, F. J. W. 429
 Rowe, J. 1175
 Le Roy, D. J. 460
 Rumford, B. 135
 Russell, A. M. 2, 778
 Rutherford E. 700
 Rydberg, J. R. 703

S

Sackur, O. 233, 283, 643
 Sadron, C. 1150
 Sanger, F. 1150
 Saunders, M. 778

- Scatchard, G. 307
 Schaap, W.B. 667
 Scheele, Carl 696
 Scherr, C.W. 825
 Scherrer, P. 711, 1050
 Schick, M. J. 300
 Schiebold, E. 1052
 Schlack, Paul 1143
 Schlögl, R. 652
 Schnabel, W. 969
 Schneider, Christel 380
 Schneider, F. 1003
 Schönlies, A. 872
 Schoenheimer, R. 496
 Schottky, W. 1085
 Schrödinger, E. 223, 225,
 231, 708, 717, 718, 719,
 720, 723, 730, 732, 786,
 808
 Schulz, G. V. 1157
 Schulz, W. R. 460
 Schumacher, H. J. 456
 Schwab, G. M. 496
 Schwarz, W. H. E. 113, 885
 Scott, Roberts L. 239, 308
 Sears, F. W. 249
 Segre, G. 433
 Seip, H. M. 847
 Sennert, Daniel 377
 Series, G. W. 772
 Shakespeare, W. 1188
 Shannon, C. E. 200
 Sharma, R. D. 452
 Shavitt, I. 463
 Sherwin, C. W. 743
 Shull, H. 783
 Sicre, J. E. 456
 Sielaff, G. 1007, 1011, 1014,
 1016, 1019, 1022
 Siemens, Wilhelm 121
 Simon, I. E. 1141
 Sitterly, C. 698
 Skrabal, A. 569
 Slater, J. C. 771, 788
 Smekal, A. 927
 Smoluchowski, M. v. 485
 Sommerfeld, Arnold 204,
 1036, 1073
 Sokrates 677
 Spence, R. 496
 Spencer, H. M. 76
 Sperati, C. A. 1186
 Sponsler, O. L. 1142
 Spratley, R. D. 863
 Srinivasan, R. 410
 Stahl, F. W. 133, 1168, 1169
 Stark, J. 839, 904, 950
 Starkweather, H. W. 1186
 Staudinger, H. 1138, 1142,
 1170
 Stauff, J. 1136, 1139
 Steenland, M. J. 123
 Steinrauf, L. K. 1053
 Stern, O. 614, 616, 617, 768
 Stevans, B. 429
 Stevens, R. M. 463
 Stiefel, E. L. 656
 Stingel, P. 867
 Stirling, J. 202, 232, 347,
 1086
 Stokes, G. G. 555, 928, 929,
 1164
 Straumanis, M. E. 1139
 Streitwolf, H. W. 867
 Stuart, H. A. 1151
 Sturm, F. v. 675
 Sturtevant, J. M. 66, 71
 Sullivan, J. H. 410
 Sutcliffe, L. H. 1013
 Sutherland, W. 185
 Svedberg, T. 1164
 Swallow, A. J. 429
 T
 Tachenius, Otto 506
 Tadokoro, H. 1148
 Tafel 672, 674
 Takahashi, Y. 1148
 Tammann, Gustav 264, 267
 Tanford, C. 651, 1151
 Taylor 604
 Taylor, A. H. 343
 Taylor, E. H. 475
 Taylor, H. S. 296, 496
 Teller 861
 Tetrodie, H. 233, 282, 643
 Teyssie, P. 1146
 Till, P. H. 1182
 Thayer, F. M. 1068
 Thenard, L. 567
 Thiele, H. 1140
 Tolman, R. C. 399, 456
 Thomas, J. K. 429
 Thompson, Benjamin 41
 Thomsen, Julius 83, 515
 Thomson, G. P. 710, 711
 Thomson, J. J. 700, 710
 Thomson, William 7, 53, 88,
 89, 120, 328, 439, 579
 Torricelli, E. 14, 15
 Townes, C. H. 916
 Traube, Moritz 296
 Trouton, I. T. 1117
 Trautz, M. 421
 Tsernoglou, D. 1061
 Turing, A. M. 434
 Turrell, G. 924, 925
 U
 Uhlenbeck, G. E. 767
 Updike, John 1024
 Utzschneider 696
 V
 Valentin, Karl 1
 Valentinus, B. 574
 Varnum, J. 1062
 Vetter, K. J. 670
 Vielstich, W. 675
 Vohler, O. 1090
 Vollmert, B. 1151, 1154,
 1170
 Volmer, M. 671, 673
 Volta, Alessandro 134, 507,
 621
 W
 Waage, P. 326, 379, 397
 van der Waals, J. C. 26, 27,
 28, 146, 147, 185, 259,
 589, 610, 1067, 1108,
 1120, 1121
 Waddington, G. 456

- Wagner, R. H. 296, 440
Wahl, A. C. 822
Wainwright, T. E. 1126, 1127
Walden, P. 556
Wannier, G. H. 1068
Ward, J. C. 1114
Warren, B. E. 1111
Watson, G. N. 1079
Watson, J. D. 1150, 1168
Watson, K. M. 431
Watt, James 84
Wawilow 960
Weaver, H. E. 200
Webster, F. 659
Weinzierl, J. 1062
Weiss, C. S. 1029
Weiss, P. 125
Weissberger, A. 66, 296
Weissenberg, K. 1052
Weizsäcker, C. F. v. 818
Wells, A. F. 1093
Wendenburg, J. 969
Werner, A. 858
Westenberg, A. A. 460
Weston, R. E. 626, 627, 628, 632
Whewell, William 508
Whittaker, E. T. 1079
Wiberg, E. 707
Wiberley, S. E. 927, 947
Wien, W. 560, 561
Wierl, R. 850
Wigner, E. 465, 796
Wigner, E. P. 1075
Wilhelmy, Ludwig 326, 567
Wilke, W. 1185
Williams, M. L. 1179
Wilson 785, 795, 909
Wilson, D. J. 456
Wimmer, H. 1025
Winkler, C. A. 404
Winsel, A. W. 675
Wöhler, F. 796
Wolfgang, R. L. 445
Wolkenstein, M. W. 1120
Wollaston, W. H. 696
Woodward, R. B. 1059
Wright, F. J. 427, 456
Wu, C. H. 822
Wyckoff, H. W. 1061
Wycköf, Ralph W. G. 1026, 1094, 1095

Y
Yost, D. M. 456, 459, 381
Young, J. Z. 657
Young, Thomas 7, 573, 574, 576
Yourgrau, W. 436

Z
Zachariasen, W. H. 1116
Zachmann, H. G. 544, 545
Zawidski, J. v. 301
Zeeman, P. 990
Zehender, E. 710, 712
Zemanski, M. 255, 267, 440
Ziegler, K. 1144, 1147
Zimm, B. H. 300, 1161
Zimmermann, H. 867
Zscheile, F. P. 962



Walter de Gruyter
Berlin · New York

D. O. Hummel
(Herausgeber)

Aufgaben zur Physikalischen Chemie
mit Rechenwegen und Lösungen

Bearbeitet von J. Bestgen unter Mitarbeit von K. Holland-Moritz,
D. O. Hummel, H. Meisenheimer, G. Trafara

17 cm x 24 cm. XVIII, 610 Seiten. Zahlreiche Abbildungen. 1979.
Fester Einband. DM 78,- ISBN 3 11 004742 X

Die vorliegende Sammlung von Aufgaben zur Physikalischen Chemie ist weitgehend unabhängig von einem der Lehrbücher über dieses Gebiet. Zunächst führt sie in die großen Themen der Physikalischen Chemie ein und vertieft sodann den Stoff anhand wichtiger Aufgaben, die vollständig durchgerechnet werden. Darüber hinaus enthält sie einige Ergänzungsaufgaben, die mit dem gebotenen Rüstzeug gelöst werden können.

In seiner Gliederung richtet sich das Buch nach dem Ausbildungsgang für Chemiker und Physiker, wie er heute an den meisten Universitäten verfolgt wird.

F. Reif

Grundlagen der Physikalischen Statistik
und der Physik der Wärme

Bearbeitung und wissenschaftliche Redaktion der deutschsprachigen Ausgabe: W. Muschik. Übersetzt von K.-P. Charlé, W. Muschik, H. U. Zimmer und J. Zwanziger

17 cm x 24 cm. XX, 808 Seiten. Zahlreiche Abbildungen. 1976.
Fester Einband. DM 96,- ISBN 3 11 004103 0

W. Muschik
(Herausgeber)

Aufgaben zur Statistischen Physik und
Theorie der Wärme

mit Rechenweg und Lösungen

Bearbeitet von K.-P. Charlé und H. U. Zimmer

(Ausgewählte Aufgaben aus:
F. Reif, Grundlagen der Physikalischen Statistik und der
Physik der Wärme)

17 cm x 24 cm. VII, 208 Seiten. 46 Abbildungen. 1979.
Flexibler Einband. DM 44,- ISBN 3 11 006562 2



Walter de Gruyter
Berlin · New York

M. Päsler

Phänomenologische Thermodynamik

Mit einer Einführung in die Thermodynamik irreversibler Prozesse von J. U. Keller

15,5 cm x 23 cm. XII, 333 Seiten. 51 Abbildungen. 1975.
Flexibler Einband. DM 48,- ISBN 3 11 004937 6

J. U. Keller

Thermodynamik der irreversiblen Prozesse
mit Aufgaben, Rechenweg und Lösungen

Teil 1: Thermostatik und Grundbegriffe

17 cm x 24 cm. XVI, 570 Seiten. 71 Abbildungen. 1977.
Flexibler Einband. DM 64,- ISBN 3 11 005732 8

J. U. Keller

Technische Thermodynamik in Beispielen
Aufgaben · Rechenweg · Lösungen · Begriffssammlung

Teil 1: Grundlagen

17 cm x 24 cm. 307 Seiten. 85 Abbildungen. 1979.
Flexibler Einband. DM 39,- ISBN 3 11 007454 0

A. Messiah

Quantenmechanik

2 Bände

Aus dem Französischen übersetzt von J. Streubel

Band 1

17 cm x 24 cm. 453 Seiten. Zahlreiche Abbildungen. 1976.
Fester Einband. DM 48,- ISBN 3 11 003686 X

Band 2

17 cm x 24 cm. 585 Seiten. 27 Abbildungen. 1979.
Fester Einband. DM 59,- ISBN 3 11 003687 8

ISBN 3 11 008554 2